

SÉRIE A, N° 1903

N° D'ORDRE :

2770

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARCEL ROUAULT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES PAR DIFFRACTION DES ÉLECTRONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1939** devant la Commission d'examen.

13 JUIL. 1939

MM. J. PERRIN..... *Président.*

E. BLOCH.....
P. AUGER..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 1903

N° D'ORDRE :

2770

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARCEL ROUAULT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES PAR DIFFRACTION DES ÉLECTRONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1939** devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN..... *Président.*

E. BLOCH.....
P. AUGER..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LERESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLÉ.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.

LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.

ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
G. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DERRIERNE....	T Physique Générale et Radioactivité.	GROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités Physique-Mathématiques.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCIANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES PAR DIFFRACTION DES ÉLECTRONS

Par MARCEL ROUAULT

INTRODUCTION

L'étude de la structure de la matière par diffraction des électrons a pour point de départ la théorie de Louis de Broglie [1] : pour expliquer ou prévoir les lois de la physique des corpuscules matériels en mouvement, on doit associer à ces corpuscules un phénomène ondulatoire, la longueur d'onde associée à un corpuscule de masse m et de vitesse v étant $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Des études avaient déjà été faites par Davisson et Kunsman [2] sur la diffusion des électrons, mais ce sont surtout les expériences de Davisson et Germer [3] qui mirent en évidence, par diffraction sur un cristal de Ni, l'onde associée à un électron en mouvement.

La loi de L. de Broglie fut ensuite vérifiée avec une plus grande précision par G. P. Thomson [4] puis par M. Ponte [5]. G. P. Thomson est le premier à avoir montré

[1] LOUIS DE BROGLIE. *Ann. de physique*, **3** (1925), 22.

[2] C. J. DAVISSON et C. H. KUNSMAN. *Phys. Rev.*, **22** (1923), 242.

[3] C. J. DAVISSON et L. H. GERMER. *Phys. Rev.*, **30** (1927), 705.

[4] G. P. THOMSON. *Proc. Roy. Soc.*, A **117** (1928), 600 et A **119**, 654.

[5] M. PONTE. *Ann. de physique*, **13** (1930), 395.

le parallélisme entre les diffractions des rayons X et des électrons.

La correspondance quantitative entre les deux phénomènes a été faite théoriquement par Mott, puis expérimentalement par Thomson, Mark et Wierl. Elle a été exprimée par la loi de correspondance entre les facteurs atomiques de diffusion d'un élément pour les rayons X et pour les électrons.

Il était alors possible de faire correspondre à chaque domaine d'étude de structure de la matière par diffraction des rayons X un domaine analogue d'étude par diffraction des électrons.

Pour l'étude des structures moléculaires, la diffraction des électrons par les gaz s'est montrée plus fructueuse que la diffraction des rayons X.

La théorie de la diffraction des rayons X par les gaz a été faite en 1915 simultanément par P. Debye [6] et P. Ehrenfest [8], puis perfectionnée par P. Debye [7] en 1930. Des travaux expérimentaux ont suivi. Mott, en 1929 et 1930 [9] [10] a donné une formule commode pour le calcul de la diffraction des électrons. Mark et Wierl en 1930 [11] firent la première étude de molécules par diffraction des électrons puis Wierl [12] publia une série de structures moléculaires déterminées par cette méthode.

Avec des électrons suffisamment rapides, la structure électronique de la molécule joue un rôle faible et la diffraction donnera la structure géométrique de l'édifice formé par les noyaux des atomes constituant la molécule; les émulsions photographiques sont très sensibles aux électrons et

[6] P. DEBYE. *Ann. der Physik*, **46** (1915), 809.

[7] P. DEBYE. *Phys. Z.*, **31** (1930), 419.

[8] P. EHRENFEST. *Amsterdam Acad.*, **23** (1915), 1132.

[9] N. F. MOTT. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **25** (1929), 304.

[10] N. F. MOTT. *Proc. Roy. Soc.*, A **127** (1930), 658.

[11] H. MARK et R. WIERL. *Naturwiss.*, **18** (1930), 205.

[12] R. WIERL. *Ann. der Physik*, **8** (1931), 521.

les temps de pose nécessaires sont de l'ordre de grandeur de 1 sec. (pour l'étude de SiHCl_3 par rayons X, M. H. Pirenne a employé récemment des poses de 8 à 35 heures); c'est ce qui a fait le succès de la méthode malgré des difficultés techniques dues à la nécessité de la propagation du faisceau électronique dans le vide, en dehors de l'espace restreint où se fait la diffraction.

Depuis la publication de Wierl, un grand nombre de composés ont été étudiés par diffraction des électrons dans divers laboratoires.

Lorsqu'un faisceau fin d'électrons monocinétiques traverse un petit espace contenant un gaz, ces électrons sont diffractés et, le système étant de révolution autour du faisceau incident, on obtient sur une émulsion photographique perpendiculaire à ce faisceau des anneaux de diffraction; on compare la répartition de l'intensité diffractée le long d'un diamètre de ces anneaux à la répartition théorique calculée à partir du modèle géométrique le plus probable pour la molécule du gaz utilisé et on obtient les distances interatomiques.

Pour obtenir rapidement un grand nombre de résultats, on n'a que très rarement comparé complètement l'intensité diffractée à l'intensité théorique, comparaison qui conduit à des calculs très compliqués et est difficile à cause de la décroissance très rapide de l'intensité avec l'angle de diffraction. On a étudié une fonction simplifiée représentant l'aspect visuel des photographies; c'est la « méthode visuelle ».

Le but de ce travail est d'une part d'étudier la détermination de structures moléculaires par comparaison complète de courbes théoriques et expérimentales représentant une fonction de l'intensité qui varie peu avec l'angle et d'autre part de rechercher s'il est possible d'obtenir directement des renseignements sur la structure des molécules à partir de l'intensité des électrons diffractés au moyen d'une « analyse de Fourier » sans hypothèse *a priori* sur cette structure.

PARTIE THÉORIQUE

A. — Théorie de la diffraction des électrons par les gaz.

Je rappellerai ici la théorie de la diffraction des électrons rapides par les molécules libres, telle qu'elle résulte des travaux de divers auteurs ; cette théorie s'applique aux électrons dont l'énergie est de l'ordre de 40 à 50 kVe, et qui sont les plus adaptés à l'étude géométrique de l'édifice des noyaux atomiques d'une molécule.

Si des électrons monocinétiques constituant un faisceau fin traversent un gaz, ils sont déviés par les champs atomiques, et l'onde associée aux électrons diffractés en un point par une molécule isolée est le résultat des interférences entre les ondes associées aux électrons diffusés par les différents atomes de la molécule.

Le gaz étant constitué par un grand nombre de molécules orientées au hasard, l'intensité des électrons diffractés est la moyenne, par rapport aux paramètres définissant l'orientation de la molécule, de l'intensité diffractée par une molécule d'orientation donnée (P. Debye [6], P. Ehrenfert [8]). Dans le cas d'un gaz diatomique concentré au voisinage d'un point O, si chaque atome supposé ponctuel diffuse une onde sphérique, l'intensité diffusée dans une direction OP faisant l'angle θ avec la direction de propagation du faisceau

incident, est proportionnelle à $I_1 = 1 + \frac{\sin x}{x} \left[x = 4\pi \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} l \right]$;
 l : distance des 2 atomes]. Dans le cas d'un gaz polyatomi-

que I_1 devient une combinaison linéaire de fonctions

$\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} [x_{ij} = 4\pi \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} l_{ij}, l_{ij} \text{ distance des 2 atomes numérotés } i \text{ et } j \text{ dans une molécule}]$.

Il y a symétrie sphérique autour de la direction de propagation du faisceau incident; sur un écran fluorescent perpendiculaire à cette direction, on observe des anneaux de diffraction et si l'expression I_1 ne représente pas la répartition de l'intensité le long d'un rayon de ces anneaux parce que chaque atome ne diffuse pas une onde sphérique, elle représente l'aspect de cette répartition; il y a le long d'un rayon des fluctuations d'intensité dont l'étude expérimentale permet une détermination des *distances interatomiques*.

Pour obtenir l'expression complète de l'intensité diffractée, il faut connaître la loi de diffusion de chaque atome. Une partie des électrons subit des chocs élastiques, c'est-à-dire sans changement de l'énergie interne de la molécule et une autre partie est diffusée inélastiquement. La théorie de la diffusion élastique est due à Mott [10]; Morse a calculé la diffusion totale des électrons par un atome, a retrouvé la formule de Mott pour la diffusion élastique et a établi une formule permettant le calcul de la diffusion inélastique.

J'exposerai ici la théorie de Mott parce qu'elle décompose l'onde diffusée par un atome en ondes élémentaires diffusées par chaque élément de volume de l'atome et que cette décomposition m'a permis de trouver une formule de détermination des distances interatomiques sans hypothèse préalable sur la structure des molécules.

Diffusion élastique des électrons par un atome, théorie de Mott [10]. — Considérons un atome comme une répartition de charge de symétrie sphérique autour de son centre O, et étudions la répartition des électrons diffusés à une distance r de O grande par rapport aux dimensions de l'atome.

L'intensité $I(\theta)$ diffusée dans la direction OP faisant l'angle θ avec la direction oz du faisceau initial est définie de la façon suivante : $I(\theta)d\Omega$ est l'intensité de courant traversant une petite surface autour du point P , vue du point O sous l'angle solide $d\Omega$, si le faisceau initial a une densité de courant unité. Le courant $I(\theta)d\Omega$ traverse à la distance $r = OP$ de O la surface $r^2d\Omega$; la densité de courant autour du point P est donc : $\frac{I(\theta)}{r^2}$.

Nous supposons qu'un rayonnement de corpuscules de vitesse uniforme se comporte comme un rayonnement ondulatoire et que le flux de corpuscules à travers l'unité de surface est proportionnel au carré de l'amplitude de l'onde associée.

Cette amplitude est donc de la forme :

$$\frac{1}{r} f(\theta),$$

avec :

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2,$$

$f(\theta)$ sera appelé *facteur de diffusion* de l'atome considéré pour les électrons.

Nous chercherons l'onde diffusée à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V)\psi = 0,$$

où la fonction $\psi(xyz)$ donne l'amplitude et la phase de l'onde en un point de coordonnées x, y, z . E est l'énergie d'une particule et V l'énergie potentielle d'interaction de la particule et de l'atome qui ne dépend que de la distance de la particule au centre O de l'atome.

Nous définirons le point P par le vecteur $\vec{r} = \vec{OP}$ (fig. 1) ; r désignera la longueur du vecteur $\vec{r}$.

Si $\psi_0(\vec{r})$ est la solution générale de « l'équation sans second membre » :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\psi = 0$$

la solution générale de l'équation complète :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\psi = f(\vec{r}),$$

où $f(\vec{r})$ est une fonction connue de $\vec{r}$ est (voir [13], p. 85) :

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) - \frac{i}{4\pi} \int \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') d\tau',$$

où $d\tau'$ est l'élément de volume autour du point A défini par

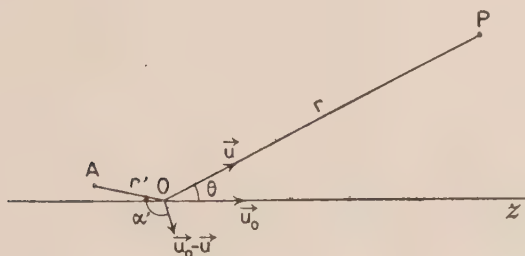


Fig. 1.

le vecteur $\vec{OA} = \vec{r}'$ et λ la longueur d'onde de l'onde incidente définie par :

$$\frac{8\pi^2m}{h^2} E = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}.$$

[13] N. E. MOTT et H. S. W. MASSEY. *Theory of atomic collisions*. Oxford (1933).

Dans le cas présent, le second membre est :

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} V(\vec{r}) \psi(\vec{r}).$$

Donc $\psi(\vec{r})$, solution de notre équation initiale, doit satisfaire l'équation intégrale :

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \frac{8\pi^2 m}{h^2} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau'.$$

Si r est grand par rapport à r' , on peut écrire, en appelant $\vec{u}$ un vecteur unité de mêmes direction et sens que $\vec{r}$:

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \vec{u} \cdot \vec{r}'$$

$\vec{u} \cdot \vec{r}'$ est le produit scalaire des deux vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{r}'$, c'est-à-dire la longueur de la projection de $\vec{r}'$ sur $\vec{r}$.

On peut aussi, sous le signe $\int$, remplacer $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{r - \vec{u} \cdot \vec{r}'}$ par $\frac{1}{r}$.

$$\psi(\vec{r}) \text{ devient alors } \psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \psi_1(\vec{r}),$$

avec :

$$\psi_1(\vec{r}) = - \frac{2\pi m}{h^2} \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r}}{r} \int e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{u} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau'.$$

Or nous voulons une solution de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = e^{\frac{2\pi i}{\lambda} z} + \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r}}{r} f(\theta),$$

somme de l'onde incidente et d'une onde diffusée d'amplitude $\frac{1}{r} f(\theta)$; $\psi_1(\vec{r})$ est de la forme $A \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r}$ où A ne dépend

que de la structure de l'atome et de la direction OP ; elle représente l'onde diffusée, et on devra choisir comme solution $\psi_0(\vec{r})$ une fonction représentant l'onde incidente, c'est-

à-dire $e^{\frac{2\pi i}{\lambda} z}$, onde plane se propageant le long de l'axe, qui est bien une solution de l'équation sans second membre.

Ceci montre que l'onde diffusée peut être considérée comme la somme d'ondes élémentaires provenant de chaque élément de volume $d\tau'$ autour du point A ; l'amplitude d'une onde élémentaire, à la distance r , a pour expression :

$$\frac{2\pi m}{h^2} \frac{1}{r} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau',$$

où $V(\vec{r}')$ est l'énergie potentielle de chacune des particules dans l'élément de volume $d\tau'$.

D'après notre définition du facteur de diffusion :

$$\psi_t(\vec{r}) = \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r}}{r} f(\theta),$$

$$f(\theta) = \frac{2\pi m}{h^2} \int e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{u} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau'.$$

Nous utiliserons la *première approximation de Born* [14] qui consiste à supposer que dans l'atome, l'onde diffusée est petite vis-à-vis de l'onde incidente ou que l'amplitude et la phase de l'onde dans la région où il y a un champ de forces ne sont pas très différentes de ce qu'elles seraient s'il n'y avait pas de champ. Cette approximation se traduit par :

$$\psi(\vec{r}') = \psi_0(\vec{r}').$$

L'expérience montre (voir [13], chap. IX) que l'approximation de Born est valable pour des atomes légers, si l'énergie des électrons dépasse quelques milliers de volts, et dans le cas des atomes lourds, pour des électrons d'une énergie supé-

[14] MAX BORN. *Z. f. Phys.*, **38** (1926), 803.

rieure à 10 000 volts. Les expériences ayant été faites avec des électrons de 40 à 50 000 volts l'approximation est toujours valable.

Si $\vec{u}_0$ est le vecteur unité de mêmes direction et sens que le faisceau incident :

$$\psi^0(\vec{r}') = e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{u}_0 \cdot \vec{r}'}$$

$$f(\theta) = \frac{2\pi m}{h^2} \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d\tau'.$$

Désignons par θ l'angle de diffusion, c'est-à-dire l'angle des deux vecteurs $\vec{u}_0$ et $\vec{r}$ et pour calculer l'intégrale, passons en coordonnées polaires en prenant pour axe polaire le vecteur $(\vec{u}_0 - \vec{u})$, désignant par α' la latitude et β' la longitude. On voit que :

$$|\vec{u}_0 - \vec{u}| = 2 \sin \frac{\theta}{2} \quad \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}' = \frac{4\pi i}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} r' \cos \alpha'.$$

Faisant le changement de variable $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} = s$, il vient :

$$f(s) = \frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{2\pi} d\beta' \int_0^\pi \sin \alpha' d\alpha' \int_0^\infty e^{4\pi i s r' \cos \alpha'} V(r) r^2 dr,$$

$$f(s) = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int_0^\infty \frac{\sin 4\pi s r}{4\pi s r} V(r) r^2 dr.$$

Il suffit maintenant de remplacer $V(r)$ par l'expression de l'énergie potentielle d'un électron en un point de l'atome. Considérons l'atome comme une répartition continue de charge de densité $e |\varphi(r)|^2$ en un point quelconque à la distance r du centre.

L'énergie potentielle d'un électron en ce point est :

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{|\varphi(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'.$$

Le calcul de la diffusion atomique des rayons X ayant été

fait pour un grand nombre d'atomes, nous exprimerons $f(s)$ en fonction du facteur de diffusion pour les rayons X :

$$F(s) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} |\varphi(r)|^2 r^2 dr.$$

Le calcul de $f(s)$ donne (voir [10], p. 663 et [13], p. 89) :

$$f(s) = \frac{8\pi^2 me^2}{h^2} \cdot \frac{Z - F(s)}{(4\pi s)^2} = \frac{me^2}{2h^2} \frac{Z - F(s)}{s^2}.$$

Pour des électrons assez rapides et des angles pas trop petits, $F(s)$ est petit et l'influence des couches électroniques est faible : les électrons sont surtout diffusés par les noyaux atomiques.

Diffraction des électrons par les molécules d'un gaz. — La théorie résulte des travaux de P. Debye et P. Ehrenfest déjà cités [6], [7], [8].

Un gaz est composé de molécules libres, c'est-à-dire que :

1° Les ondes diffractées par les diverses molécules du gaz sont incohérentes, il n'y a pas d'interférences intermoléculaires;

2° Les molécules du gaz ont toutes les orientations possibles par rapport à un faisceau incident quelconque, et ces orientations sont distribuées de façon isotrope.

Pour calculer la répartition des électrons diffractés par un gaz, on calculera l'intensité diffractée par une molécule isolée et on fera la moyenne des intensités pour toutes les orientations possibles de la molécule.

Supposons qu'une molécule soit un édifice rigide de n atomes numérotés 1, 2... i ... j ... n , et considérons chaque atome comme ponctuel et diffusant les électrons suivant la loi trouvée ci-dessus. Cette hypothèse est raisonnable, car seules les couches électroniques externes sont déformées par les liaisons entre atomes et James et Brindley ont montré [15]

[15] R. W. JAMES et G. W. BRINDLEY. *Phil. Mag.* **12** (1931), 81.

que la variation du facteur de diffusion qui en résulte est négligeable sauf aux petits angles où elle est encore faible; l'atome diffuse comme s'il gardait une symétrie sphérique ce qui suffit à justifier notre hypothèse.

L'onde frappant l'atome A_i est (en supposant une onde incidente d'amplitude unité) :

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} z_i}$$

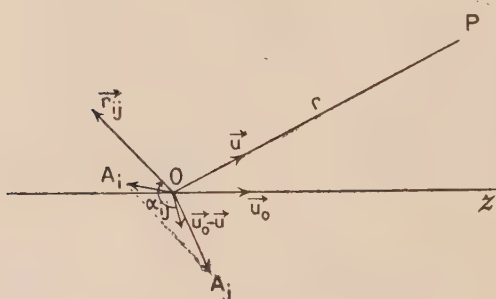


Fig. 2.

L'onde diffusée par ce même atome au point P défini par le vecteur $\vec{OP} = \vec{r}$ est :

$$\psi_i = e^{\frac{2\pi i}{\lambda} z_i} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} |\vec{r} - \vec{r}_i|} f_i(s)$$

où $\vec{r}_i$ est le vecteur définissant l'atome A_i à partir de l'origine O. Si r est grand par rapport à r_i et si $\vec{u}$ est le vecteur unité de même direction et sens que $\vec{r}$, on peut écrire :

$$|\vec{r} - \vec{r}_i| = r - \vec{u} \cdot \vec{r}_i$$

et

$$\psi_i = e^{\frac{2\pi i}{\lambda} z_i} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{u} \cdot \vec{r}_i} f_i(s)$$

et, en remarquant que $\vec{z}_i = \vec{u}_0 \cdot \vec{r}_i$:

$$\psi_i = \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r}}{r} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}_i} f_i(s).$$

L'amplitude de l'onde diffusée par la molécule au point P est la somme des amplitudes des ondes diffusées par les n atomes qui la constituent :

$$\Psi = \sum \psi_i = \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} r}}{r} \sum_i f_i(s) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}_i}$$

L'intensité de l'onde diffractée par la molécule est $\Psi\Psi^*$, où Ψ^* est l'imaginaire conjuguée de Ψ .

En appelant $\vec{r}_{ij}$ le vecteur $\vec{A}_j\vec{A}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, on voit que :

$$\Psi\Psi^* = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}_{ij}}$$

L'intensité diffractée par le gaz est obtenue en faisant la moyenne pour toutes les orientations possibles de la molécule. Il suffit de faire cette moyenne pour chaque terme de la somme double précédente. Faisons le calcul en coordonnées polaires, prenant comme axe polaire le vecteur $(\vec{u}_0 - \vec{u})$ et désignant par α_{ij} la latitude du vecteur $\vec{r}_{ij}$ et β_{ij} sa longitude, on obtient :

$$I(s) = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta_{ij} \int_0^\pi e^{4\pi i s r_{ij} \cos \alpha_{ij}} \sin \alpha_{ij} d\alpha_{ij}$$

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin 4\pi s r_{ij}}{4\pi s r_{ij}}.$$

Rappelons la signification des symboles figurant dans cette formule :

$f_i = \frac{me^2}{2h^2} \frac{Z - F_i(s)}{s^2}$, facteur de diffusion de l'atome numéroté i ,

$s = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$, θ angle de diffraction,

r_{ij} , distance des deux atomes numérotés i et j .

Dans cette formule, les termes pour lesquels $i = j$ se réduisent à $\frac{1}{r^2} \sum f_i^2$.

Diffusion inélastique et intensité totale diffractée. — Nous n'avons considéré jusqu'ici que les électrons diffusés par chocs élastiques. Les électrons incidents sont trop rapides pour provoquer des changements d'état de rotation ou de vibration de la molécule, seuls les changements d'état électronique sont possibles. H. S. W. Massey et C. B. O. Mohr ont montré [16] qu'il y a des phénomènes d'interférence si on considère l'excitation d'un état électronique déterminé, mais qu'il n'y en a pas dans l'effet total ; la vitesse des électrons incidents utilisés pour l'étude des structures moléculaires étant suffisante pour que tous les états possibles soient excités, la diffusion inélastique fournit un fond continu qui s'ajoute à la diffraction calculée plus haut.

Il n'y a aucun calcul théorique de la diffusion inélastique totale par les molécules, et j'admets, comme tous les auteurs qui en ont tenu compte dans l'étude des structures moléculaires qu'on obtient une approximation suffisante en faisant la somme des intensités diffusées inélastiquement par les atomes constituant la molécule. Morse a montré [17] que l'intensité totale diffusée par un atome est donnée par l'expression :

$$I(s) = \left(\frac{me^2}{2\hbar^2} \right)^2 \left[\frac{(Z - F)^2}{s^4} + \frac{ZS}{s^4} \right]$$

où S est la fonction trouvée par Heisenberg [18] pour la diffusion incohérente des rayons X, fonction calculée numériquement par Bewilogua [19].

Ce résultat confirme la formule de Mott pour la diffusion

[16] H. S. MASSEY et C. B. O. MOHR. *Proc. Roy. Soc., A*. **135** (1932), 258.

[17] P. M. MORSE. *Phys. Z.*, **33** (1932), 443.

[18] W. HEISENBERG. *Phys. Z.* **32** (1931), 737.

[19] L. BEWILOGUA. *Phys. Z.* **32** (1931), 740.

élastique (p. 11) et donne pour la diffusion inélastique l'expression $\left(\frac{me^2}{2h^2}\right)^2 \frac{ZS}{s^4}$.

En ajoutant la somme de ces expressions pour tous les atomes de la molécule à l'intensité diffractée (p. 13), on obtient l'intensité totale des électrons diffractés par un gaz constitué par une seule sorte de molécules :

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin 4\pi s r_{ij}}{4\pi s r_{ij}} + \left(\frac{me^2}{2h^2}\right)^2 \sum_i \frac{Z_i S_i}{s^4}.$$

Répartition de l'intensité diffractée. — La formule ci-dessus représente la répartition de l'intensité le long d'un rayon des anneaux de diffraction que l'on observe sur un écran fluorescent ou une plaque photographique perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau électronique incident.

Nous n'étudierons que la répartition relative de l'intensité diffractée en fonction de l'angle ; elle seule est intéressante du point de vue des structures moléculaires. Nous désignerons désormais par $I(s)$ la fonction obtenue en divisant l'intensité diffusée par le facteur constant $\left(\frac{me^2}{2h^2}\right)^2$ et nous appellerons facteur de diffusion d'un atome la fonction :

$$f_i = \frac{Z_i - F_i}{s^2}.$$

En séparant les termes de la somme double correspondant à $i=j$, il vient :

$$I(s) = \sum_i f_i^2 + \sum_{i \neq j} \sum_j f_i f_j \frac{\sin 4\pi s r_{ij}}{4\pi s r_{ij}} + \sum_i \frac{Z_i S_i}{s^4}.$$

$I(s)$ se compose de deux parties que nous pouvons appeler intensité atomique :

$$I_{\text{at.}} = \sum_i f_i^2 + \sum_i \frac{Z_i S_i}{s^4}$$

intensité moléculaire :

$$I_{\text{mol.}} = \sum_{i \neq j} \sum_j f_i f_j \frac{\sin 4\pi s r_{ij}}{4\pi s r_{ij}}.$$

Seule la deuxième partie, $I_{\text{mol.}}$, dépend de la structure moléculaire et peut donner des renseignements sur celle-ci.

L'expression $\frac{\sin 4\pi s r_{ij}}{4\pi s r_{ij}}$, toujours inférieure à 1, présente des oscillations d'amplitude décroissante, et son premier minimum, le plus grand en valeur absolue, a pour valeur 0,21 ($4\pi s r_{ij} \approx 4$). La partie principale de $I(s)$ est donc I_{at} . La

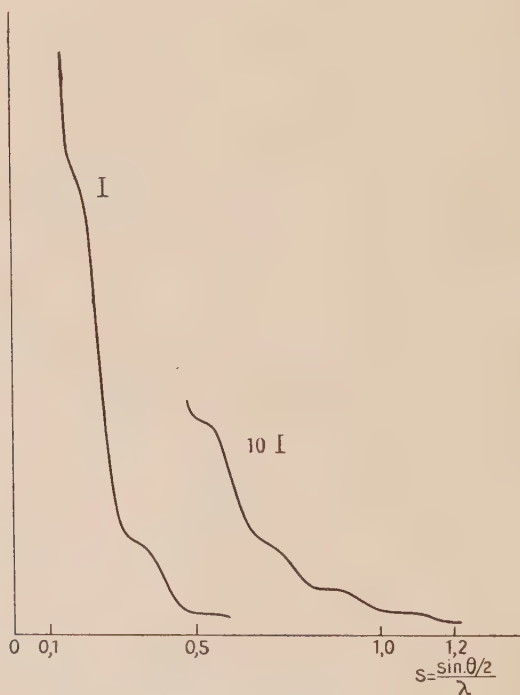


Fig. 3. — CCl_4 : $I(s)$.

fonction F_i , inférieure à Z_i tend vers 0 quand s croît; la relation entre f_i et F montre que I_{at} est voisin d'une fonction $\frac{K}{s^4}$, c'est-à-dire est une fonction rapidement décroissante de s . La courbe $I(s)$ présente des oscillations d'amplitude décroissante autour de la courbe I_{at} . Cherchons à

construire la courbe $I(s)$ pour une molécule simple, par exemple la molécule de tétrachlorure de carbone CCl_4 . Supposons pour des raisons d'ordre chimique que les quatre atomes Cl soient au sommet d'un tétraèdre régulier et l'atome C au centre de ce tétraèdre. Ce tétraèdre est entièrement déterminé par la distance C — Cl. D'ailleurs une légère erreur sur cette distance ne change pas l'allure de la courbe $I(s)$. Nous constatons que la courbe $I(s)$ (fig. 3) ne présente aucun maximum ni minimum (et il en est ainsi pour presque toutes les molécules). Les anneaux que l'on observe (pl. II) sont donc formés par des maxima et minima apparents. Ces anneaux sont d'ailleurs beaucoup plus larges que ceux obtenus par diffraction par les poudres cristallines et la répartition apparente de l'intensité le long d'un diamètre rappelle une fonction sinusoïdale amortie.

B. — Détermination d'une structure moléculaire.

La décroissance très rapide de l'intensité diffractée en fonction de l'angle et particulièrement l'absence de maxima et minima rend difficile la détermination d'une structure moléculaire. Après avoir rappelé les méthodes utilisées jusqu'à ce jour, je montrerai comment l'étude systématique de la fonction $s^3 I(s)$ m'a fourni une nouvelle solution du problème.

1° La *méthode visuelle* [12], [20] a été la plus généralement employée, en particulier dans les travaux de Wierl et les nombreux travaux de Pauling, Brockway et leurs collaborateurs. Considérons la fonction :

$$I_4 = \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin 4\pi r_{ijs}}{4\pi r_{ijs}}.$$

On l'obtient en multipliant par s^4 l'intensité de diffraction

par l'édifice des noyaux atomiques : la diffusion par une charge ponctuelle positive $Z_e e$ est en effet proportionnelle à $\frac{Z_e^2}{s^4}$ (formule de Rutherford).

La méthode visuelle de détermination d'une structure consiste à admettre que la fonction I_1 représente l'aspect des photographies ou au moins que les maxima et les minima de I_1 sont voisins des maxima et minima apparents des photographies, ce qui revient à dire que l'œil apprécie les variations relatives d'intensité autour d'un fond continu constitué par la diffraction atomique et que la fonction I_1 représente $\frac{I}{I_{at.}}$ avec une approximation suffisante.

Sur les photographies on mesure les diamètres des anneaux en pointant les maxima et minima apparents d'intensité ; on en déduit, connaissant la distance du centre diffusant à la plaque photographique, les valeurs correspondantes de la variable s . Soit s_p , la valeur correspondant à un maximum donné numéroté p . Dans les cas où la forme de la molécule est déterminée par des considérations chimiques (par exemple tétraèdre régulier pour le tétrachlorure de carbone) toutes les distances intermoléculaires sont fonction de l'une d'elles l_0 . On construit la courbe représentant la fonction I_1 au moyen d'une valeur arbitraire de l_0 , l'_0 . Si la forme de la courbe I_1 traduit l'aspect des photographies, celles-ci confirment la forme attribuée à la molécule étudiée. Soit s'_p la valeur de s pour laquelle a lieu le $p^{\text{ième}}$ maximum de I_1 ; comme I_1 n'est fonction que du produit $l_0 s$, l'expérience donne pour la longueur l_0 , la valeur :

$$l_0 s_p = l'_0 s'_p \qquad l_0 = l'_0 \frac{s'_p}{s_p} .$$

Dans le cas où les propriétés chimiques ou physiques de la substance laissent le choix entre plusieurs modèles moléculaires, on trace les courbes I_1 correspondant à ces différents modèles, et on exclut les modèles pour lesquels I_1 ne

traduit pas l'aspect des photographies. Il reste en général plusieurs modèles possibles ; pour chacun de ces modèles, on calcule l'une des distances interatomiques l_0 par la méthode ci-dessus, et on considère que le modèle le meilleur est celui qui donne pour les différents maxima et minima les valeurs de l_0 les plus cohérentes. On a par cela même les distances interatomiques.

En général, les premiers maxima donnent des distances différentes des autres ; il en est de même pour les maxima dissymétriques ; on ne tient pas compte de ces valeurs aberrantes.

2° La *comparaison des courbes théorique et expérimentale* n'a été faite jusqu'ici que dans un nombre de cas assez restreint : on cherche la répartition de l'intensité diffractée le long d'un rayon du diagramme de diffraction en mesurant le noircissement des clichés au moyen d'un *microphotomètre enregistreur*. Si on connaît la loi de noircissement de l'émulsion photographique utilisée en fonction de la densité de courant électronique reçue, on peut en déduire la courbe de diffraction.

Pour comparer cette courbe expérimentale avec la courbe théorique, il faut déterminer les points correspondants, et en comparer les abscisses. Les méthodes employées ont consisté à tracer arbitrairement une courbe moyenne que l'on admet représenter $I_{at.}$ et à comparer aux points correspondants de la courbe théorique, soit les points d'intersection de la courbe expérimentale avec $I_{at.}$ (c'est-à-dire les points où $I_{mol.} = 0$), soit les points où I s'écarte le plus de $I_{at.}$ (maxima ou minima de $I_{mol.}$), soit les points d'inflexion de I . Mais tous ces points sont difficiles à déterminer.

L. R. Maxwell, S. B. Hendricks et V. M. Mosley ont eu l'idée, pour certaines substances, de comparer les courbes théorique et expérimentale représentant s^2I [21]. Pour CCl_4

[21] L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS et V. M. MOSLEY. *J. Chem. phys.*, **3** (1935), 699.

par exemple, ces courbes présentent des maxima et minima bien définis, et il suffit de comparer les abscisses expérimentale et théorique de ces points pour trouver la structure géométrique de la molécule. Mais il arrive souvent que les différences entre les valeurs de s^2I pour un maximum et un minimum voisin sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales dans les mesures photométriques.

Etude de la courbe s^3I . — J'ai pensé que, pour avoir les maxima et minima les plus nets, il suffisait de multiplier I par une puissance de s telle que les fonctions $s^p f_i f_j$ entrant dans l'expression de la fonction $s^p I(s)$ varient le moins possible avec s dans le domaine de variation de s utilisé [22].

Pour les petites valeurs de s , $f = \frac{Z-F}{s^2}$, facteur de diffusion pour un atome donné, tend vers une limite finie : F tend vers Z et $Z - F$ se comporte comme s^2 pour les petits angles. C'est-à-dire que quand s tend vers zéro, la diffusion atomique a une limite non nulle.

Pour les grands angles, le facteur de diffusion pour les rayons X tend vers zéro (Pour Cl et pour $s = 1,1$, $F = 3,35$, c'est-à-dire $\frac{F}{Z} = 0,2$). $\frac{(Z-F)^2}{s^4}$ varie à peu près comme $\frac{1}{s^4}$.

Le domaine étudié pratiquement est un domaine intermédiaire, et j'ai constaté que, dans la plupart des cas, $s^3 f_i^2$ varie peu avec s . Par suite, la fonction $s^3 I_{\text{mol.}}$ se comporte à peu près comme une combinaison linéaire de fonctions $\frac{\sin ks}{ks}$, c'est-à-dire présente des maxima et des minima nets (voir fig. 15, p. 48).

Si la courbe théorique a été tracée avec une valeur approchée des distances interatomiques, fournies soit par la méthode visuelle, soit en prenant comme distance entre deux atomes liés par une liaison homopolaire, la somme des rayons

de ces atomes dans les combinaisons homopolaires, (données de Pauling et Huggins [23]), on peut admettre que, pour de petites variations des distances l_{ij} , la courbe est approximativement fonction des produits sl_{ij} , et on peut déterminer les distances atomiques par comparaison des abscisses des maxima et des minima théoriques et expérimentaux de s^3I comme on a fait pour les maxima et minima apparents dans la méthode visuelle (p. 18). Cette approximation est meilleure pour les maxima et minima de s^3I que pour les points correspondants de I puisque dans le premier cas, à cause de la faible variation avec s de $s^3f_if_j$, la fonction s^3I est très proche d'une fonction des produits sl^{ij} . J'ai appliqué pour la première fois cette méthode à l'étude de la molécule PCl^5 [22]; P. P. Debye [24] a obtenu expérimentalement des photographies de diffraction par CCl^4 où l'intensité électronique reçue en un point de l'émulsion était proportionnelle à s^3I et a constaté l'existence de maxima et minima réels.

Méthode d'approximation de Bauer. — S. H. Bauer [25] a développé une méthode de calcul permettant, si on connaît déjà des valeurs approchées des distances interatomiques, de calculer analytiquement, à partir des maxima apparents d'intensité, des valeurs plus précises de ces distances.

Supposons que les maxima et minima apparents d'intensité soient les extrema de la fonction :

$$I_1 = \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin 4\pi l_{ij}s}{4\pi l_{ij}s}$$

la position s_k de l'extremum d'ordre k est donnée par :

$$\frac{\partial I_1}{\partial s_k} = \sum_{ij} Z_i Z_j \left(\cos 4\pi l_{ij}s - \frac{\sin 4\pi l_{ij}s}{4\pi l_{ij}s} \right) = 0.$$

[23] LINUS PAULING et M. L. HUGGINS. *Z. f. Krist.*, **87** (1934), 205.

[24] P. P. DEBYE. *Phys. Z.*, **40** (1939), 66.

[25] S. H. BAUER. *J. Chem. phys.*, **4** (1936), 406.

Ce système d'équations permet de trouver la distance interatomique l_{ij} si on connaît au moins autant de maxima et minima expérimentaux qu'il y a de longueurs indépendantes dans la molécule. Mais la résolution de ce système est pratiquement impossible. Si on connaît des valeurs approchées des l_{ij} , l'introduction de ces valeurs donnera à $\frac{dI_1}{ds_k}$ une certaine valeur $Y_k \neq 0$ et nous chercherons les quantités Δl_p dont il faut faire varier les n distances interatomiques indépendantes $l_1 \dots l_p \dots l_n \dots$ pour annuler Y_k . La variation de Y_k quand les l_p varient de quantités Δl_p est :

$$\Delta Y_k = \sum_p \frac{\partial Y_k}{\partial l_p} \Delta l_p \\ = - \sum_{p \neq j} Z_i Z_j \left[4\pi s_k \sin 4\pi l_{ij} s_k + \frac{\cos 4\pi l_{ij} s_k}{l_{ij}} - \frac{\sin 4\pi l_{ij} s_k}{4\pi s_k l_{ij}^2} \right] \frac{\partial l_{ij}}{\partial l_p} \Delta l_p.$$

Pour que Y_k s'annule, il faut que $\Delta Y_k = Y_k$.

Chaque extremum expérimental donne une équation et on peut trouver les Δl_p si on a au moins autant de valeurs expérimentales qu'il y a de distances $l_1 \dots l_p \dots l_n \dots$ indépendantes. Cette méthode pourrait probablement être appliquée aux extrema de la fonction $s^3 I$ dans toute région où $\frac{\partial(s^3 f_i f_j)}{\partial s}$ serait suffisamment petit par rapport à $s^3 f_i f_j$.

C. — Analyse de Fourier.

Dans le cas des cristaux et des atomes libres on a pu déterminer directement la répartition de charge ou de potentiel à partir des diffractions d'électrons au moyen d'une « analyse de Fourier ». Le problème est différent dans le cas d'un gaz formé de molécules polyatomiques, car ces molécules n'ayant pas une symétrie sphérique, l'intensité diffractée par le gaz est la moyenne des intensités diffractées pour les diverses orientations possibles des molécules par rapport au faisceau incident.

Pauling et Brockway [26] dans leur « méthode de distribution radiale » ont calculé, à partir de l'intensité diffractée, une fonction $D(r)$ qui doit avoir des maxima pour les valeurs de r égales aux distances interatomiques.

P. Debye et M. H. Pirenne [27] ont donné une base théorique solide à cette méthode en reliant la fonction $D(r)$ à la répartition de la charge électrique dans la molécule.

Considérons la fonction $D(r)$ définie par :

$$D(r) = \int \rho_1 d\tau_1 \int \rho_2 \frac{d\Omega_2}{4\pi}$$

où ρ_1 est la densité de charge électrique dans l'élément de volume $d\tau_1$ de centre A_1 , ρ_2 la densité de charge autour du point A_2 et dans l'angle solide $d\Omega_2$ de sommet A_1 , la distance r des 2 points A_1 et A_2 de la molécule étant maintenue fixe pour le calcul de l'intégrale.

La fonction étant calculée en tenant compte pour les densités ρ_1 et ρ_2 des charges nucléaires et extranucléaires, on trouve :

$$D(r) = \int_0^\infty s^6 I(s) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} ds.$$

P. Debye et M. H. Pirenne ont montré que la fonction $D(r)$ présente pour une molécule diatomique un maximum aigu pour une valeur de r égale à la distance des centres de gravité des deux noyaux dans la molécule.

Malheureusement l'intégrale $\int_0^\infty s^6 I(s) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} ds$ est divergente et, quoique le domaine réel de variation de s soit fini puisque $s = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$, l'intégrale est impossible à calculer à partir des photographies de diffraction d'électrons qui

[26] LINUS PAULING et L. O. BROCKWAY. *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2684.

[27] P. DEBYE et M. H. PIRENNE. *Ann. der Physik* [5], **33** (1938), 617.

sont limitées à une fraction du domaine de variation de s . Si on essaie d'étendre l'expérience à des valeurs plus grandes de s , on donne beaucoup d'importance à la diffraction sous les grands angles, qui est connue avec moins de précision relative, comme nous le verrons plus loin.

Je vais exposer un calcul semblable, faisant intervenir la répartition du potentiel dans la molécule; ce calcul, déjà signalé dans une note antérieure [28], conduit à une intégrale convergente.

Nous avons vu, p. 10, que, si l'amplitude de l'onde incidente est prise pour unité, l'onde diffractée en un point P situé à la distance R d'un centre diffusant a pour amplitude :

$$\Psi = \frac{2\pi m}{h^2} \frac{e^{\frac{2\pi i}{\lambda} R}}{R} \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}'} V' d\tau'$$

V' est l'énergie potentielle d'un électron au point A du centre diffusant défini par le vecteur $\vec{OA} = \vec{r}'$; l'intensité diffractée élastiquement par une molécule définie par le potentiel en chacun de ses points est, si Ψ^* est l'imaginaire conjuguée de Ψ :

$$I = \Psi\Psi^* = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^2 \frac{1}{R^2} \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r}_{12}} V_1 V_2 d\tau_1 d\tau_2$$

où $\vec{r}_{12}$ est le vecteur $\vec{A_1 A_2}$; A_1 et A_2 sont deux points où le potentiel est respectivement V_1 et V_2 , $d\tau_1$ et $d\tau_2$ sont les éléments de volume autour de ces points.

Si on fait la moyenne pour toutes les orientations possibles de la molécule, on obtient pour l'intensité diffractée par un gaz formé de molécules orientées au hasard (calcul semblable à celui de la p. 13) :

$$I = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^2 \frac{1}{R^2} \int V_1 V_2 \frac{\sin 4\pi s r_{12}}{4\pi s r_{12}} d\tau_1 d\tau_2.$$

[28] Marcel ROUAULT. *C. R.*, **208** (1939) 1290.

Pour le calcul de l'intégrale ci-dessus, considérons un élément de volume $d\tau_1$ fixe autour d'un point fixe A_1 , 2 sphères de centre A_1 de rayons r et $r + dr$; le point A_2 sera pris entre ces 2 sphères; si $d\Omega_2$ désigne l'élément d'angle solide de sommet A_1 :

$$d\tau_2 = r^2 dr d\Omega_2$$

la fonction sous le signe $\int$ a pour expression :

$$V_1 V_2 \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} r^2 dr d\tau_1 d\Omega_2.$$

Intégrons d'abord par rapport à $d\Omega_2$ dans l'espace compris entre les 2 sphères ci-dessus on obtient :

$$V_1 \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} r^2 dr d\tau_1 \int V_2 d\Omega_2$$

Intégrant par rapport aux coordonnées du point A_1 en laissant fixe la distance r , on obtient :

$$\frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} r^2 dr \int V_1 d\tau_1 \int V_2 d\Omega_2$$

si on pose :

$$U(r) = \int V_1 d\tau_1 \int V_2 \frac{d\Omega_2}{4\pi}$$

l'intensité diffractée par la molécule s'écrit :

$$I = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \int_0^\infty U(r) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} 4\pi r^2 dr.$$

La seule différence avec la formule de Debye est la suppression du facteur $\frac{1}{s^4}$ qui apparaît chaque fois qu'on fait intervenir la charge dans la diffraction des électrons.

Essayons d'exprimer $U(r)$ en fonction de l'intensité diffractée. En posant :

$$I = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} J(s),$$

on obtient :

$$J(s) = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} 4\pi r^2 dr$$

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} s J(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} r U(r) \sin 4\pi s r dr.$$

On peut donc écrire d'après la théorie des intégrales de Fourier :

$$r U(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} s J(s) \sin 4\pi s r d(4\pi s)$$

$$U(r) = 32\pi \int_0^{\infty} s^2 J(s) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} ds$$

ou à un facteur constant près :

$$U(r) = \int_0^{\infty} s^2 I(s) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} ds.$$

Puisque pour les grands angles, $I(s)$ varie comme $\frac{1}{s^4}$, l'intégrale ci-dessus est absolument convergente. D'autre part, quand s tend vers zéro, $I(s)$ tend vers une limite finie, et $s^2 I(s)$ tend vers zéro ; on peut donc trouver deux valeurs s_1 et s_2 de s telles que :

$$U(r) = \int_{s_1}^{s_2} s^2 I(s) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr} ds$$

soit aussi petit que l'on veut.

Une discussion de la méthode sera faite du point de vue expérimental, à propos de l'étude de SbCl_5 , mais ce calcul montre déjà que, si l'on ne peut pas déterminer la répartition du potentiel à l'intérieur des molécules d'un gaz en étudiant la répartition des électrons diffractés par ce gaz, on peut cependant déterminer les distances interatomiques sans hypothèse préalable sur la structure géométrique de ces molécules.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Wierl a étudié les premières structures moléculaires par diffraction d'électrons dans un appareil [12] réunissant :

1° un faisceau rectiligne et fin d'électrons monocinétiques ;

2° un jet de gaz, rencontrant le faisceau électronique, et réalisant dans un petit espace sur le trajet de ce faisceau une concentration assez grande de molécules gazeuses ;

3° un dispositif pour photographier les électrons diffusés et un écran fluorescent pour l'observation.

L'appareil utilisé dans ce travail est construit sur le même principe avec des perfectionnements dans le générateur et le canaliseur d'électrons.

Le corps de l'appareil est formé d'un bloc d'acier doux, dont la partie principale est un tube de 60 mm. de diamètre, suivant l'axe duquel se propage le faisceau direct. Des rodages et pas de vis portent les diverses parties de l'appareil (fig. 4).

Production d'un faisceau fin d'électrons monocinétiques. — Générateur d'électrons. — J'ai employé un tube à cathode chaude qui donne, si le vide est bon, des électrons monocinétiques. On voit que les électrons ont une vitesse uniforme quand ils donnent par transmission à travers une feuille d'or très fine des anneaux de diffractions fins, ce qui était le cas dans mes expériences. Ce dispositif permet de régler indépendamment la vitesse des électrons, par la différence de potentiel appliquée, et l'intensité, par le chauffage du filament.

Le tube porté par le rodage cône R_1 est en verre. L'anode est en A et la cathode est portée par le rodage cône R_5 opposé à R_1 .

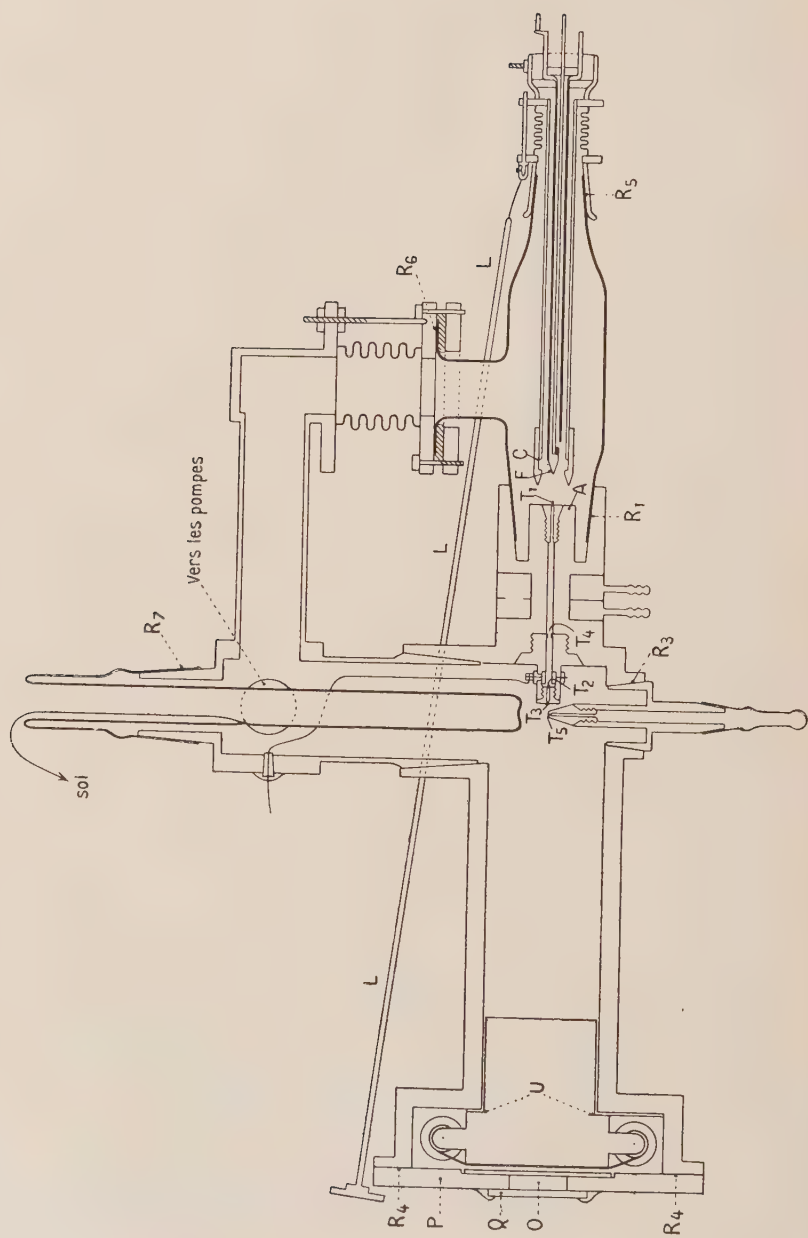


Fig. 4. — Ensemble de l'appareil.

La cathode est constituée par un fil de tungstène en V de 0,1 mm. de diamètre chauffé par une batterie d'accumulateurs et entouré d'une cupule de concentration réglable C. Un courant de 1,7 ampère dans le filament F donnait un courant électronique d'environ 1 mA. On peut régler la différence de potentiel entre F et C pour obtenir la concentration maximum du faisceau électronique.

D'autre part, pour avoir un faisceau suffisamment intense après le canaliseur, il faut que la cathode soit centrée avec grande précision par rapport au trou T_1 de l'anode. La cathode est liée au rodage R_5 par l'intermédiaire d'un tube métallique souple. La position de la cathode se règle au moyen de trois vis que l'on peut manœuvrer sous tension en agissant sur trois tiges en ébonite L pendant l'observation sur l'écran fluorescent.

Pour régler le faisceau avec un nouveau filament, on place le filament en le centrant le mieux possible par rapport à C, puis on fixe C de façon que la distance de son plan frontal au sommet du filament soit 5 mm. environ. Le tube étant monté, on établit une différence de potentiel d'environ 30 volts entre la cupule et le filament, C étant négatif par rapport à F, on règle le centrage de la cathode pour avoir le maximum d'intensité du faisceau transmis, puis on détermine la différence de potentiel optimum en réglant à chaque fois le centrage de la cathode. Ceci permet d'avoir un faisceau transmis très intense avec un courant électronique initial de l'ordre de 0,1 mA.

Haute tension. — La tension accélératrice des électrons est fournie par un poste à tension constante dont on trouvera le schéma figure 5.

Le primaire des transformateurs est alimenté par les deux phases d'un alternateur diphasé 220 V 500 périodes. La fréquence 10 fois plus élevée que celle du secteur permet de diviser par 10 la capacité des condensateurs employés. Avec 0,05 μf pour chaque condensateur le tube débitant au maxi-

mun 0,5 mA les fluctuations de tension secondaire dues à la périodicité du courant primaire sont au maximum 10 volts, soit 1/5 000 en valeur relative pour 50 000 volts. La tension est repérée au moyen d'un voltmètre électrostatique Starke-Schröder; la longueur d'onde correspondante est mesurée

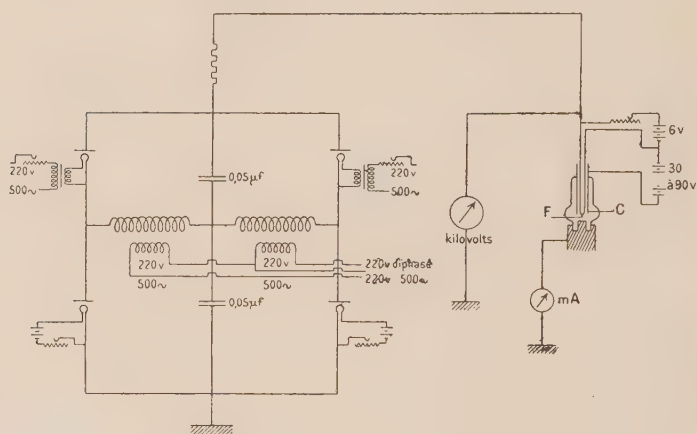


Fig. 5.

sur des photographies de diffraction d'électrons de même vitesse par un solide dont le réseau cristallin est bien connu (p. 42).

Canaliseur. — Le faisceau fin est défini par les deux trous T_1 et T_3 distants de 10 cm. environ. T_1 a un diamètre de 0,2 mm. (fig. 6 a).

Dans le *canaliseur type 1* employé dans les premières expériences, T_3 , diaphragme de sortie des électrons était formé d'un trou de 0,16 mm. de diamètre et de 0,3 mm. de long prolongé d'un trou de 0,18 mm. de diamètre et de 1 mm. de long environ. Ce prolongement avait pour but d'arrêter les électrons diffusés par les bords du premier trou. Entre T_1 et T_3 et à 10 mm. environ de ce dernier

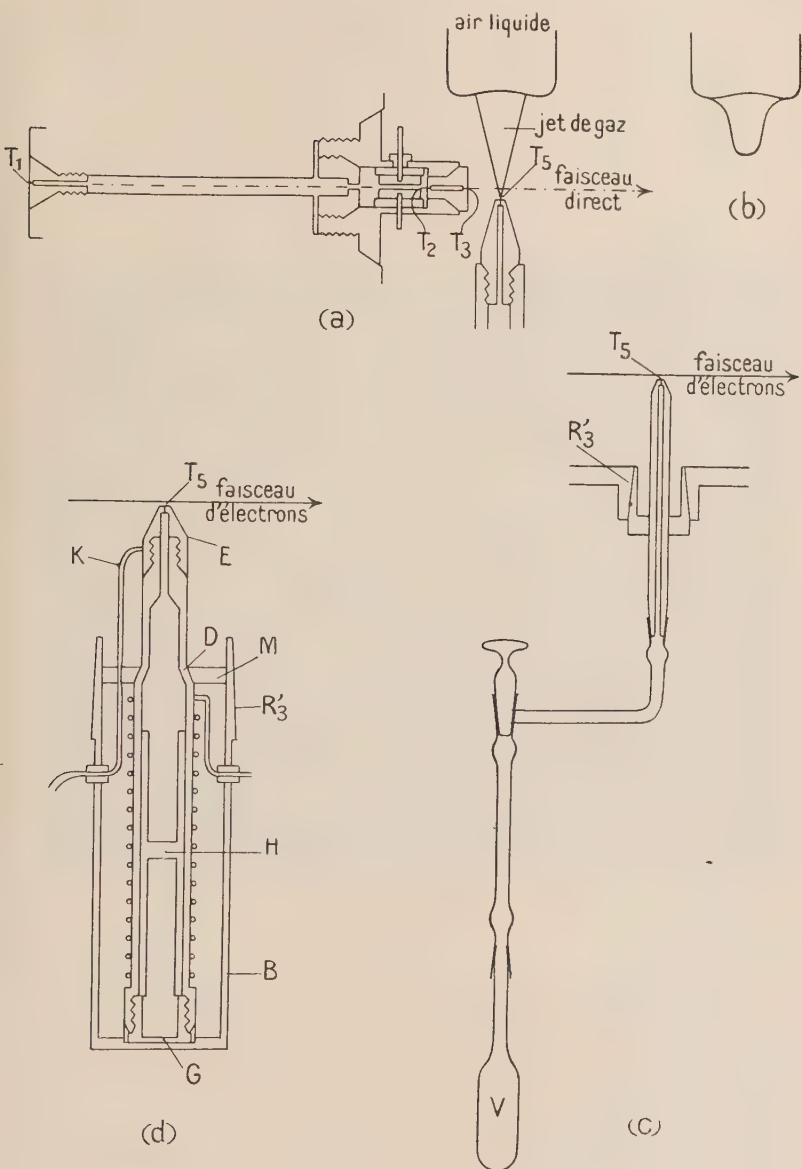
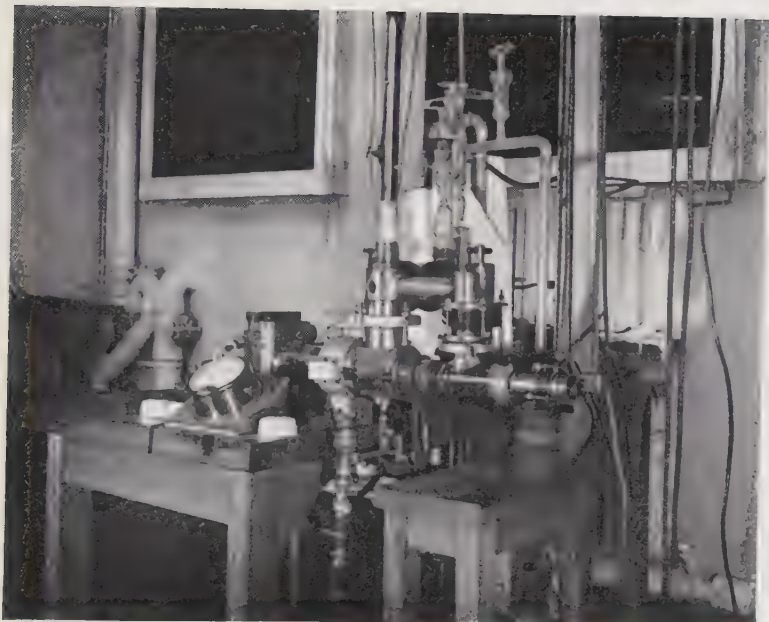


Fig. 6.

était un trou T_2 de 0,25 mm. de diamètre dont nous verrons le rôle en étudiant la détermination du temps de pose. J'ai constaté, sur les photographies prises avec ce dispositif, l'existence d'une diffusion parasite indépendante du jet de gaz, provenant principalement du canaliseur. J'ai employé alors le *canaliseur type 2* : le diamètre de T_2 a été réduit à 0,1 mm. : il définit alors le faisceau électronique ; T_3 a été agrandi jusqu'à 0,35 mm. : il a pour rôle d'arrêter les électrons diffusés par les bords de T_2 sauf dans un cône d'angle faible défini par T_2 et T_3 ; T_3 ne doit pas être trop petit : en lui donnant un diamètre de 0,2 mm., j'ai obtenu une diffusion parasite importante ; une pièce métallique assez proche du faisceau électronique (0,4 mm. environ) portait ombre sur le film photographique, et la position de cette ombre prouvait que la diffusion provenait des bords de T_3 .

Production du jet de gaz. — Dans un récipient communiquant avec la chambre de diffraction par un trou T_5 de 0,2 mm. de diamètre et 2 mm. de long, on réalise une tension de vapeur de la substance à étudier de l'ordre de 10 cm. de mercure. T_5 débouche dans la chambre de diffraction à environ 0,5 mm. de l'axe de celle-ci ; en plaçant au-dessus de T_5 (à 2 cm. dans mes expériences) une paroi refroidie par de l'air liquide, on obtient un jet de gaz qui peut être maintenu sans troubler le régime du tube producteur d'électrons. Au bout de 15 à 20 minutes, il s'est formé un petit amas en forme de pain de sucre de la substance solidifiée (fig. 6 b) de moins de 1 cm. de diamètre à la base, ce qui montre que le diamètre du jet gazeux au niveau de l'axe de l'appareil est inférieur à 0,4 mm. Le dispositif doit être bien ajusté pour que le jet de gaz rencontre le faisceau d'électrons.

Si la substance à étudier a, à la température ordinaire, une tension de vapeur égale ou supérieure à 10 cm. de mer-



Photographie de l'appareil.

cure, on adapte sur le rodage R_3 un rodage complémentaire R'_3 portant un tube axial; ce tube est terminé à sa partie supérieure par une pièce portant le trou T_5 . A la partie extérieure, on fixe un récipient V contenant la substance à étudier et un robinet permettant d'établir ou de supprimer à volonté le jet gazeux (fig. 6 c).

Pour le tétrachlorure de carbone par exemple dont la tension de vapeur est 90 mm. Hg à 20° C., on laisse l'ensemble à la température ordinaire. Pour toute substance dont la tension de vapeur est trop forte, on entoure V d'un Dewar contenant un mélange réfrigérant convenable. Pour éliminer l'air de V, il suffit, pendant le fonctionnement des pompes, d'ouvrir le robinet pendant 1/4 d'heure environ après avoir mis de l'air liquide autour de V.

Pour l'étude des substances ayant à la température ordinaire une tension de vapeur insuffisante, j'ai utilisé un petit four représenté par la figure 6 d. L'ensemble est en acier au Ni — Cr — Mo très peu attaquable par les pentachlorures à l'abri de l'air; la partie principale D est chauffée par un enroulement double de fil de maillechort émaillé pour éviter tout champ magnétique qui dévierait le faisceau d'électrons. H est un récipient intérieur contenant la substance à vaporiser au niveau de la partie supérieure de l'enroulement, et, si ce récipient est bien travaillé, on observe peu de passage de substance vers le fond plus froid. E porte le trou T_5 et un logement pour la soudure chaude du couple thermo-électrique K avec lequel on mesure la température du gaz à la sortie du four. La fermeture du four est réalisée par deux cônes à 30° de demi-angle au sommet, le cône intérieur étant relié à la partie chauffée. Ce joint s'est montré suffisant, et si les cônes sont bien propres, il n'y a pas de fuite appréciable. M est une pièce en os (mauvais conducteur) servant à centrer le four par rapport à R_3 . Les passages de courant pour le chauffage et le couple thermoélectrique sont

scellés à l'apiézou W (cire fondant à 100° environ) et restent froids grâce à la proximité de la masse de l'appareil.

La marche d'une expérience est alors la suivante ; le four étant en place, on établit un courant de chauffage voisin de 1 ampère ; quand le couple thermoélectrique indique la température voulue, on laisse passer un courant juste suffisant pour maintenir cette température et on prend une série de photographies du phénomène de diffraction produit.

Photographie. — La photographie du phénomène a été faite sur des pellicules ordinaires 6×9 cm. enroulées sur bobines, et recouvertes d'une émulsion peu sensible à la lumière (émulsion Lumirapide).

La chambre photographique est analogue à celle d'un appareil du commerce pour pellicules 6×9 cm., la pellicule étant maintenue toujours dans un même plan perpendiculaire à l'axe de l'appareil. La rotation de la bobine est commandée de l'extérieur au moyen d'un rodage à 12 o/o graissé et étanche pendant la rotation.

Pour permettre le centrage de la cathode après l'introduction de la pellicule, et éviter le dérèglage provoqué au moment de la rentrée d'air par la décompression du tube souple cathodique, un trou de 3 cm. de diamètre est percé dans le papier protecteur de la pellicule sur la partie précédant celle-ci ; la plaque P formant le fond de la chambre photographique porte une fenêtre circulaire O de même diamètre fermée par une plaque de verre picéinée Q ; S est un écran fluorescent sur verre. En amenant le trou du papier protecteur en face de cet écran, on peut régler le centrage de la cathode en observant les variations d'intensité de la tache fluorescente.

Pour que la vitesse des électrons soit constante pendant la photographie, on fait fonctionner sans interruption le tube producteur d'électrons et on empêche ceux-ci de pénétrer dans la chambre à diffraction en les déviant par un champ

électrique; la photographie s'obtient en supprimant ce champ pendant un temps déterminé, au moyen d'un contact commandé par un obturateur photographique. La figure 7

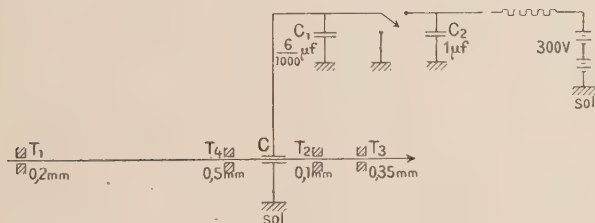


Fig. 7.

donne le schéma du montage; entre les armatures du condensateur C règne un champ de 1 500 volts/cm. environ, les condensateurs C_1 ($\frac{6}{1\,000} \mu f$) et C_2 ($1 \mu f$) ont pour rôle de rendre négligeable le temps de suppression et d'établissement du champ.

Le vide. — L'ensemble de l'appareil est vidé par un système de trois pompes en série :

- 1° Pompe rotative à l'huile ;
- 2° Pompe à diffusion à vapeur de mercure en verre construite au laboratoire ;
- 3° Pompe à diffusion à vapeur d'huile en verre ⁽¹⁾.

La figure 8 montre le schéma du dispositif qui permet une rentrée d'air rapide après chaque expérience et le vidage de l'appareil sans passer par la pompe à diffusion d'huile ; de cette manière, l'huile n'est pas souillée par les vapeurs des substances étudiées.

(1) Les pompes à diffusion en verre employées au laboratoire sont construites sur plans de M. Hulubei.

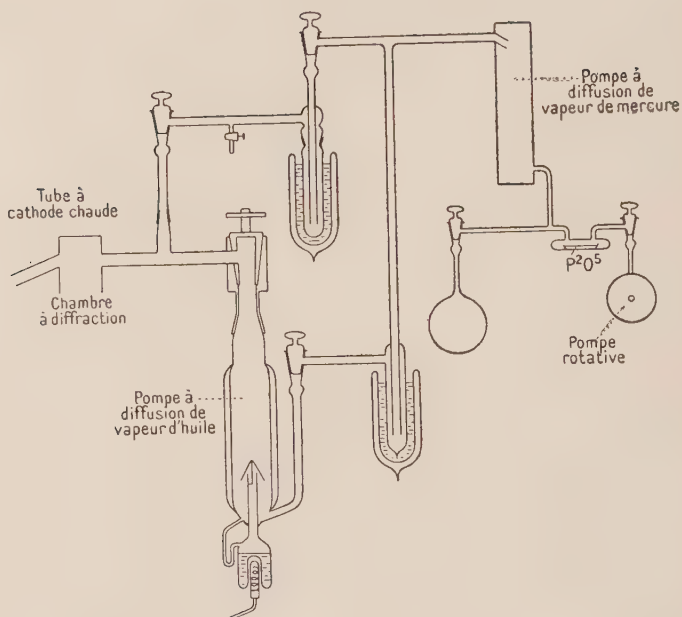


Fig. 8. — Schéma de la canalisation de vide.

Etude des photographies. — L'émulsion Lumirapide, peu sensible à la lumière, a été choisie pour la finesse de son grain ; chaque pellicule est développée en

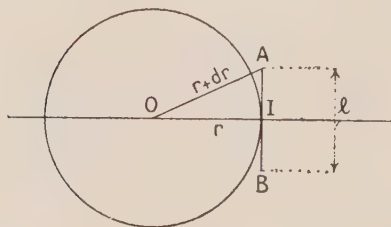


Fig. 9.

cuve par du révélateur « Lumicros » fraîchement préparé, la durée de ce développement étant 15 minutes à 18° C. Après séchage à l'abri des poussières, la répartition de l'intensité diffractée est étudiée au moyen d'un

microphotomètre enregistreur de Moll, la pellicule étant maintenue plane entre deux lames de verre.

L'appareil forme sur le cliché à étudier l'image AB d'une fente lumineuse; la lumière transmise est concentrée sur un couple thermoélectrique et la déviation du galvanomètre placé dans le circuit du couple est proportionnelle à l'opacité moyenne du cliché dans la petite surface AB. Pendant l'exploration du cliché le long d'un rayon OI des anneaux, AB reste perpendiculaire à OI. Le point A est à une distance du centre $OA = r + \Delta r$ différente de $OI = r$; pour que la courbe d'intensité ainsi déterminée soit correcte, il faut que Δr soit inférieur aux erreurs de mesure des abscisses des points caractéristiques.

Soit $AB = l$

$$(r + \Delta r)^2 = r^2 + \frac{l^2}{4}$$

et, en négligeant les termes en $\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2$,

$$2r\Delta r = \frac{l^2}{4} \quad \frac{\Delta r}{r} = \frac{l^2}{8r^2}.$$

D'après la construction de l'appareil l est les 15/100 de la longueur de la fente; la fente avait une longueur d'environ 3 mm., soit $l = 0,45$ mm.; r ayant été toujours supérieur à 3 mm., la valeur maxima de Δr est :

$$\frac{l^2}{8r^2} = \frac{(0,45)^2}{8 \times 9} = 0,003.$$

En mesurant l'abscisse d'un maximum donné d'une courbe d'intensité sur différents microphotogrammes, on obtient des nombres qui diffèrent entre eux de quantités supérieures à cette valeur.

La lecture des microphotogrammes (p. 38) donne l'opacité du film en un point M en fonction de l'abscisse R du point correspondant de la courbe microphotométrique. R est

proportionnel à la distance r de M au centre des anneaux de diffraction.

Pour obtenir la courbe expérimentale représentant la fonction $I(s)$ on détermine :

1° La correspondance entre l'opacité et la densité de charge reçue par un *étalonnage de l'émulsion* (p. 40).

2° La correspondance entre R et $s = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$ (p. 42) par l'étude au microphotomètre des diagrammes obtenus en faisant diffracter dans le même appareil, des électrons de même vitesse par un solide dont on connaît la structure cristalline.

Lecture des microphotogrammes. — On enregistre sur le papier photographique une graduation en millimètres indiquant la déviation du galvanomètre. On enregistre aussi la position du centre du cliché sous la forme d'un trait obtenu en faisant passer le faisceau lumineux par le centre et provoquant la déviation du galvanomètre, ce qui enregistre le déplacement du spot de la position d'équilibre jusqu'à la déviation maxima.

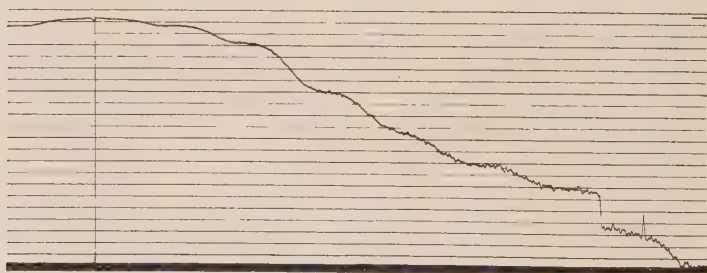


Fig. 10. — CCl_4 microphotogramme.

Les courbes microphotométriques analogues à celle de la figure 10 présentent de petites oscillations dues au grain de l'émulsion. On trace sur le papier photographique une courbe moyenne ; les écarts autour de cette courbe moyenne

sont de l'ordre de 2 à 3 o/o. Les écarts plus grands sont exceptionnels.

J'ai mesuré la déviation α en fonction de la distance au centre R en appliquant sur le microphotogramme à étudier une graduation millimétrique sur verre, le côté graduation étant placé contre le papier photographique pour éviter les erreurs de parallaxe; les traits ont une longueur de 8 cm., ce qui permet de placer la graduation en faisant coïncider le trait zéro avec l'axe des ordonnées tracé photographiquement comme nous venons de l'expliquer. On lit à l'intersection de la courbe moyenne ainsi tracée et de chaque trait de la graduation la déviation α sur la graduation millimétrique enregistrée photographiquement, en appréciant le 1/10 de millimètre.

J'ai constaté ainsi, en une région où les oscillations autour de la courbe moyenne étaient de l'ordre de 4 o/o pendant 5 mm. environ, ce qui est rare, un écart possible de 4 o/o dans la détermination de l'intensité. Le plus souvent, les écarts possibles sont de l'ordre de 1 à 2 o/o au maximum.

On lit l'intensité correspondant à chaque déviation α sur la courbe d'étalement tracée à une échelle suffisamment grande pour que les erreurs de lecture soient petites par rapport aux erreurs expérimentales.

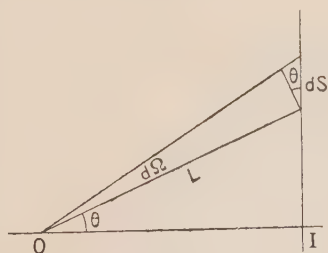


Fig. 11.

Nous avons mesuré ainsi l'intensité $I dS$ reçue par une surface dS constante, image de la fente du microphotomètre située dans un plan perpendiculaire au faisceau primaire. L'intensité $I(\theta)d\Omega$ est l'intensité reçue par un élément de surface vu du point O sous l'angle solide $d\Omega$.

$$dS = \frac{L^2 d\Omega}{\cos \theta} = \frac{D^2}{\cos^3 \theta} \frac{d\Omega}{\cos \theta} = \frac{D^2}{\cos^3 \theta} d\Omega.$$

Nous avons donc mesuré : $I' dS = I' \frac{D^2}{\cos^3 \theta} d\Omega$.

Donc I est proportionnel à $\frac{I'}{\cos^3 \theta}$; la valeur maximum de l'angle de diffraction était définie par :

$$\operatorname{tg} \theta_0 = \frac{30}{259} = 0,116, \quad \cos^3 \theta_0 = 1 - 0,01995.$$

L'erreur commise en remplaçant I par I' est inférieure à 2/100, c'est-à-dire inférieure aux erreurs des mesures photométriques.

Étalonnage de l'émulsion photographique. — Cette opération a pour but de déterminer, à un facteur constant près, la correspondance entre l'opacité du cliché en un point et la densité de charge électrique reçue en ce point.

En plaçant sur le trajet du faisceau électronique après le canaliseur une feuille d'Al assez épaisse de l'ordre de 2μ on obtient sur la plaque photographique une plage d'intensité sensiblement uniforme.

Une partie de cette plage a été interceptée par une électrode plane placée à quelques millimètres en avant de la pellicule photographique et reliée à un électromètre monofilaire de Wulf. Une série de photographies a été prise en faisant varier l'intensité du faisceau électronique et le temps de pose, et mesurant à chaque opération la variation du potentiel de l'électromètre, variation qui est proportionnelle à la charge reçue par l'électrode auxiliaire, et aussi à la charge reçue par la partie impressionnée de la pellicule photographique. L'exploration, au microphotomètre enregistreur, d'une droite homologue de chaque photographie, a permis de mesurer l'opacité maximum de cette photographie et d'obtenir ainsi la correspondance cherchée.

La déviation de l'électromètre n'étant pas exactement proportionnelle au potentiel, l'appareil a été préalablement étalonné en prenant une différence de potentiel variable sur un potentiomètre constitué d'une bonne boîte de résistances

et alimenté par une pile sèche de bonne qualité, la résistance étant assez forte pour que la pile sèche débite très peu.

Si le faisceau lumineux du microphotomètre traverse la partie non impressionnée de la pellicule, le spot du galvanomètre indique une déviation α_0 enregistrée au début de chaque microphotogramme, la courbe d'étalonnage (fig. 12) représente $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ en fonction de la charge reçue par l'électrode.

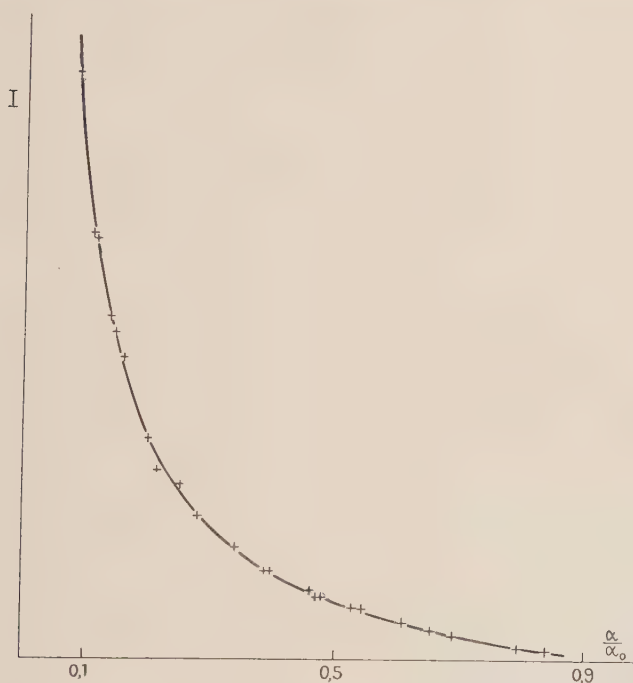


Fig. 12. — Courbe d'étalonnage de l'émulsion Lumirapide.

Les écarts entre les points expérimentaux et la courbe moyenne étaient de l'ordre de 2 à 3 o/o; la cause d'erreur principale semble être la perte de charge de l'électrode auxi-

liaire pendant une mesure ; elle est due probablement à la présence de gaz résiduels dans l'appareil.

Détermination de la correspondance entre R et s. — Soit M un point d'un cliché à la distance $IM = r$ du centre de ce cliché. Pour déterminer la structure de la molécule il faut étudier la courbe représentant l'intensité en M en fonction de $s = \frac{\sin \theta/2}{\lambda}$ où θ est l'angle de diffraction.

Si O est le centre diffusant à la distance $D = OI$ du centre du cliché :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{r}{D} .$$

Si R est la distance du point correspondant du microphotogramme à l'axe des ordonnées déterminé comme précédemment, R est proportionnel à r :

$$R = Kr .$$

On déterminera directement la correspondance entre R et s en photographiant dans le même appareil les anneaux de diffraction d'électrons de même longueur d'onde par un solide dont on connaît la structure cristalline, et mesurant sur l'enregistrement du microphotomètre les abscisses des maxima d'intensité ; comme Wierl [12], j'ai choisi l'or à cause de sa pureté et de la connaissance exacte de sa structure cristalline.

Obtention d'anneaux de diffraction par l'or. — Il suffit de placer sur le trajet du faisceau électronique, au point de rencontre avec l'axe du jet de gaz, une feuille d'or assez mince pour laisser passer les électrons.

Les feuilles d'or ont été obtenues par pulvérisation cathodique d'or sur des faces de clivage de petits cristaux de sel gemme, méthode employée déjà par plusieurs auteurs. Le transport de la feuille sur le support en laiton de la figure 13 se fait de la façon suivante. On place le cristal de sel gemme

sur la surface de l'eau contenue dans un petit cristalliseur, la lame d'or sur la face horizontale supérieure du cristal ; le cristal flotte, se détache peu à peu de la feuille d'or et tombe au fond. La feuille

d'or reste à la surface et il suffit de la soulever au moyen du support sur lequel on veut la placer. Si on la laisse sécher, les tensions capillaires provoquent presque à coup sûr la rupture de la lame, ce qui a été déjà signalé par Ponte [5]. En enlevant un peu d'eau avec du papier Joseph et remplaçant doucement l'eau par de l'alcool, enlevant une partie

de l'alcool et laissant sécher, on diminue beaucoup les risques de rupture de la lame. Celle-ci doit être vert pâle par transparence.

Le support de feuille d'or est ensuite monté sur le bouchon de la figure 13 dont le cône s'adapte sur le rodage R_3 de l'appareil. On peut régler en hauteur la position de la lame et utiliser la portion de la lame donnant la meilleure diffraction.

Les anneaux de diffraction de ces feuilles sont parfois ponctués, ce qui montre une orientation des cristaux par rapport au plan de la feuille. Ceci se produit le plus souvent dans les feuilles très minces. Dans les feuilles trop épaisses, les anneaux sont élargis et les mesures de longueur d'onde sont moins précises.

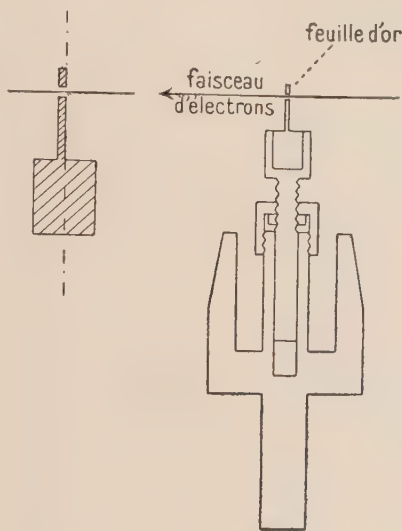


Fig. 13.

La figure 1 planche II représente une photographie de diffraction d'électrons de 50 kV par une lame d'or, qui nous a servi à faire une mesure de longueur d'onde. La finesse des anneaux montre que les électrons utilisés sont bien monocinétiques.

Pour calculer la longueur d'onde associée aux électrons, il faut connaître la distance D de la feuille d'or à la pellicule photographique et le rapport $K = \frac{R}{r}$ (p. 42). Mais si on calcule la longueur d'onde avec des valeurs approchées de ces deux nombres, les erreurs faites sur ces nombres n'auront aucune influence sur la correspondance entre R et $s = \frac{\sin \theta/2}{\lambda}$.

Les calculs de longueur d'onde ont été faits avec $D = 259$ mm., longueur mesurée avec une règle graduée, et j'ai admis $K = 7$ comme rapport d'agrandissement du microphotomètre nombre qui diffère de 1 à 2 0/0 de la valeur exacte.

Le réseau de l'or est un réseau cubique à face centrée, l'arête du cube élémentaire ayant pour longueur $a_0 = 4,070 \text{ \AA}$, l'angle de réflexion sur le plan réticulaire (h, k, l) est lié à la longueur d'onde λ par la relation :

$$\lambda = \frac{2a_0 \sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Le tableau I donne un exemple de mesure de longueur d'onde avec une photo de diffraction d'électrons de 50 kV par l'or.

La longueur d'onde moyenne est $0,05310 \text{ \AA}$. Les écarts entre les nombres calculés et leur moyenne atteignent rarement 1 0/0 et sont la plupart du temps de l'ordre de 1/1 000 à 2/1 000.

D'autre part, les valeurs de λ calculées pour plusieurs clichés — 5 308 — 5 310 — 5 297 — 5 307 — 5 308 — s'écartent entre elles de quantités du même ordre de grandeur.

TABLEAU I

Calcul de longueur d'onde par diffraction par l'or.

h, k, l	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	R(mm)	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\lambda = \frac{2 \times 4,07 \sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
111	1,732	41,1	0,011 309	0,053 15
200	2	47,0	12 943	52 68
220	2,828	67,1	18 474	53 17
311	3,317	78,5	21 608	53 03
331	4,359	103,5	28 478	53 18
420	4,472	105,7	29 087	52 94
422	4,899	116,3	31 975	53 13
333	5,196	124,3	34 185	53 55
440	5,657	134,0	36 848	53 02
531	5,916	140,5	38 620	53 14
622	6,633	158,0	43 276	53 11
Moyenne $\lambda = 0,053 10 \text{ \AA}$				

Nous admettons qu'on peut calculer l'échelle des s sur le microphotogramme avec la valeur $\lambda = 0,05305 \pm 0,0001$, moyenne des valeurs trouvées pour 5 photographies.

Calcul d'une courbe théorique. — Je crois qu'il est bon d'indiquer ici la méthode pratique de calcul d'une courbe théorique $s^3I(s)$:

Les facteurs de diffusion atomique pour rayons X ont été calculés par James et Brindley [29] de $s=0,1$ à $s=1,1$ de 0,1 en 0,1. J'ai calculé directement pour chaque élément l'expression $s^3f^2(s) = \frac{(Z-F)^2}{s}$ et pour chaque couple d'éléments l'expression $s^3f_i f_j = \frac{(Z_i - F_i)(Z_j - F_j)}{s}$ pour $s = 0,1, 0,2 \dots 1,1$ et le tracé des courbes correspondantes permet d'interpoler facilement ces fonctions pour toutes les valeurs de s de 0 à 1,1 et d'extrapoler de 1,1 à 1,2 à cause de la faible variation de ces fonctions de 1,1 à 1,2.

[29] R. W. JAMES et G. W. BRINDLEY. *Z. f. Krist.*, **78** (1931), 470.

Les valeurs de $\frac{\sin 4\pi s l_{ij}}{4\pi s l_{ij}}$ ont été obtenues au moyen des tables de $\frac{\sin x}{x}$ publiées par J. Sherman [30] et reproduites à la fin du livre de J. T. Randall [31]. Les multiplications et additions indiquées par la formule $\sum \sum s^3 f_i f_j \frac{\sin 4\pi s l_{ij}}{4\pi s l_{ij}}$ ont été faites en une seule opération au moyen d'une machine à calculer. Les calculs de $s^3 f_i^2$ et $s^3 f_i f_j$ étant valables pour toutes les molécules contenant le même atome ou couple d'atomes, les calculs ne sont pas beaucoup plus longs que ceux de la méthode visuelle.

Dans le cas particulier de PCl_5 (voir [22]) où les deux sortes d'atomes constituants ont des numéros atomiques voisins ($Z_P = 15$; $Z_{Cl} = 17$), $s^3 f_P^2$, $s^3 f_{Cl}^2$ et $s^3 f_P f_{Cl}$ sont à peu près proportionnels à Z_P^2 , Z_{Cl}^2 et $Z_P Z_{Cl}$ et on peut calculer $s^3 I$, en calculant d'abord $I_1 = \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin 4\pi s l_{ij}}{4\pi s l_{ij}}$, puis posant $I = I_1 \frac{\sum s^3 f_i^2}{\sum Z_i^2}$. Cette approximation s'est montrée insuffisante pour SbCl_5 ($Z_{Sb} = 51$; $Z_{Cl} = 17$) : les déplacements des maxima de $s^3 I$ qui en résultent sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

RÉSULTATS

A. — Tétrachlorure de carbone : CCl_4 .

L'appareil et la méthode ont été éprouvés au moyen de diffraction d'électrons de 50 kV par le tétrachlorure de carbone, dont la vapeur a été déjà maintes fois étudiée ; le jet de

[30] J. SHERMAN. *Z. f. Krist.*, **85** (1933), 404.

[31] J. T. RANDALL. *The diffraction of X-Rays and electrons by amorphous solids, liquids and Gases*. London, 1934.

gaz est facile à obtenir puisque la tension de vapeur est 9 cm. de mercure à 20° C, et les anneaux de diffraction sont nets parce qu'en première approximation, le carbone diffusant beaucoup moins que le chlore, une seule distance interatomique intervient, la distance Cl — Cl. Avec un courant électronique de 0,15 mA dans le tube producteur, une pose

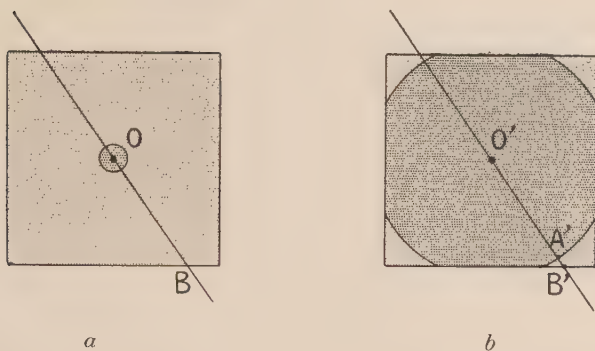


Fig. 14.

de 2 secondes a été suffisante pour obtenir la photographie de la figure 2, pl. II, sur laquelle les 5 anneaux du domaine photographié sont visibles.

Deux photographies faites sans jet de gaz montrent seulement la trace du faisceau direct et la diffusion parasite ; cette dernière s'étend sur toute la surface de la pellicule (fig. 14 *a*) alors que la diffraction par le gaz est limitée à la section du cône ayant pour sommet le centre diffusant et pour base le cercle U de séparation de la chambre à diffraction et de la chambre photographique (fig. 14 *b*). Cette particularité prouve que les diffusions parasites ne proviennent pas du canaliseur, mais sont des diffusions par les gaz résiduels. On peut calculer l'intensité de diffusion parasite en un point quelconque d'une photographie de diffraction par le gaz de la manière suivante : sur l'une des photographies obtenues

sans jet de gaz, on mesure au microphotomètre la répartition de l'intensité de diffusion parasite I' le long d'une droite telle que OB (fig. 14 a); en mesurant l'intensité diffractée par le gaz le long de la droite homologue, on obtient de O' à A' la somme $I + I''$ de la diffraction et de la diffusion parasite et de A' à B' la diffusion parasite seule; en admettant que, au cours d'une même expérience, la répartition de la diffusion parasite ne change pas, I'' est proportionnel à I' ; on peut calculer I'' pour tout point compris entre O' et A' et en déduire I .

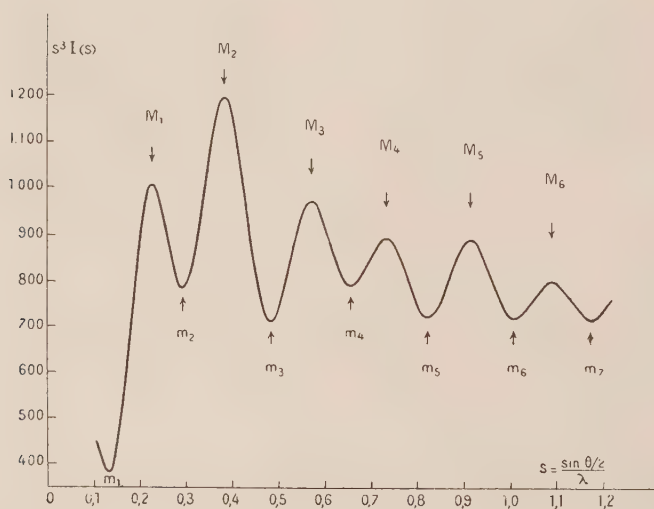


Fig. 15. — CCl_4 : $s^3 I(s)$ théorique.

Les 4 atomes de chlore de chaque molécule CCl_4 sont aux sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome C occupe le centre. Désignant par l chacune des distances C — Cl, chaque distance Cl — Cl est égale à $\sqrt{\frac{8}{3}} l$ et l'intensité diffrac-

tée par la vapeur de CCl_4 a pour expression :

$$s^3 I(s) = s^3 f_C^2 + 4s^3 f_{\text{Cl}}^2 + 8s^3 f_C f_{\text{Cl}} \frac{\sin 4\pi s l}{4\pi s l} + 12s^3 f_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin 4\pi s \sqrt{\frac{8}{3}} l}{4\pi s \sqrt{\frac{8}{3}} l} + \frac{Z_C S_C}{s} + \frac{4Z_{\text{Cl}} S_{\text{Cl}}}{s}.$$

La courbe de la figure 15 représente cette fonction calculée avec $l = 1,76 \text{ \AA}$. Le tableau II donne les valeurs de s trouvées pour les maxima et minima successifs de $s^3 I$ et les valeurs de l déduites de la comparaison avec les abscisses théoriques de ces maxima et minima (voir p. 20).

TABLEAU II. — CCl_4

Maxima	minima	s théorique	1		2	
			s	l	s	l
M_1		0,225	0,236	(1,677)		
	m_2	291	283	(1,81)		
M_2		382	381	1,762	0,387	1,738
	m_3	482	489	1,736	477	1,777
M_3		570	565	1,775	570	1,758
	m_4	655	656	1,758	658	1,751
M_4		730	720	1,784	736	1,747
	m_5	821			818	1,766
M_5		911			916	1,750
	m_6	1,009			1,003	1,771
M_6		1,088				
Moyenne de l pour chaque photographie				1,763		1,757
Moyenne générale $l = 1,759 \text{ \AA}$						

Si l'on exclut les deux nombres entre parenthèses, la moyenne est $1,76 \text{ \AA}$, qui est la valeur la plus généralement adoptée pour l ; les écarts sont presque toujours inférieurs à 1 0/0 et ne dépasse pas 1,5 0/0.

Nous avons vu (p. 16) que $I(s)$ oscille autour de $I_{\text{at.}}(s)$. Par comparaison avec les courbes théoriques, chaque courbe

expérimentale $s^3I(s)$ permet d'apprécier $s^3I_{at}(s)$: le résultat dépend du temps de pose et la comparaison des diverses courbes expérimentales $I_{at}(s)$ montre que la courbe d'étalonnage utilisée ne représente pas bien la sensibilité de l'émulsion photographique ; c'est probablement une conséquence des pertes de charge de l'électrode auxiliaire pendant l'étalonnage de l'émulsion (p. 41).

Sur une photographie, l'erreur constatée en chaque point sur la pente $I_{at}(s)$ permet de prévoir le sens dans lequel doivent être déplacés les maxima et minima successifs de $I(s)$; les écarts observés entre les valeurs théoriques et expérimentales de ces maxima et minima ayant eu lieu presque toujours dans le sens prévu ci-dessus, sont dus principalement à cette erreur d'étalonnage ; il en est ainsi en particulier pour M_1 et m_1 (tableau II) pour lesquels les écarts sont les plus grands et qui se trouvent dans la région où les pentes théorique et expérimentale de $I_{at}(s)$ diffèrent le plus l'une de l'autre. On peut donc penser qu'une amélioration de l'étalonnage par amélioration du vide donnerait une meilleure précision dans la détermination des structures moléculaires. Mais déjà, le deuxième maximum (M_2) a fourni une bonne valeur de la distance CCl_{ce} qui n'a pas lieu dans la méthode visuelle [32] et il serait probablement possible d'obtenir une bonne précision avec le premier maximum.

Cette augmentation de précision dans la mesure des abscisses des premiers maxima est très importante pour la détermination de la structure de certaines molécules telles que les pentachlorures (voir p. 59).

B. — Tétrabromure de germanium : $GeBr_4$.

C'est la première substance que j'ai étudiée parce que la forme de sa molécule est connue à l'avance et que, les ato-

[32] LINUS PAULING et L. O. BROCKWAY. *J. Chem. Phys.* **2** (1934), 867.

mes constituants étant lourds, il est facile d'obtenir des diffractions d'électrons avec la vapeur. De bonnes photographies ont été obtenues en chauffant le four (p. 33) aux environs de 80°-100° C. ; la tension de vapeur est alors d'environ 5 cm. de mercure ⁽¹⁾.

L'expérience a été faite avec le canaliseur type 1 (p. 30) ; les pellicules photographiques utilisées étaient recouvertes d'émulsion diapositive Lumière ; elles ont été remplacées dans la suite par les pellicules « Lumirapide » que l'on trouve dans le commerce et n'ont pas été étalonnées (voir p. 53 la détermination de $I(s)$).

La molécule de GeBr_4 a une structure analogue à celle de CCl_4 , avec cette différence que l'atome central $_{32}\text{Ge}$, de nombre atomique comparable à celui des atomes $_{35}\text{Br}$, diffuse de la même manière ; il y a deux distances interatomiques importantes dans GeBr_4 ; néanmoins les maxima et les minima sont presque tous très prononcés.

L'intensité diffractée par la vapeur est :

$$I(s) = f_{\text{Ge}}^2 + 4f_{\text{Br}}^2 + 8f_{\text{Ge}}f_{\text{Br}} \frac{\sin 4\pi s l_{\text{GeBr}}}{4\pi s l_{\text{GeBr}}} + 12f_{\text{Br}}^2 \frac{\sin 4\pi s \sqrt{\frac{8}{3}} l_{\text{GeBr}}}{4\pi s \sqrt{\frac{8}{3}} l_{\text{GeBr}}} \\ + \frac{Z_{\text{Ge}}S_{\text{Ge}}}{s^4} + \frac{4Z_{\text{Br}}S_{\text{Br}}}{s^4}$$

Une valeur approchée de l_{GeBr} a été déterminée par la méthode visuelle de Wierl (voir ci-dessus, p. 17) appliquée aux premiers clichés obtenus avec des électrons de 40 kV.

$$I_1 = Z_{\text{Ge}}^2 + 4Z_{\text{Br}}^2 + 8Z_{\text{Ge}}Z_{\text{Br}} \frac{\sin 4\pi s l_{\text{GeBr}}}{4\pi s l_{\text{GeBr}}} + 12Z_{\text{Br}}^2 \frac{\sin 4\pi s \sqrt{\frac{8}{3}} l_{\text{GeBr}}}{4\pi s \sqrt{\frac{8}{3}} l_{\text{GeBr}}}$$

(1) Le tétrabromure de Ge pur a été préparé par M. Tchakirian.

a été calculée avec la valeur arbitraire $l_{\text{GeBr}} = 2,20 \text{ \AA}$, d'où l'expression :

$$I_1 = 5\,924 + 8\,960 \frac{\sin 4\pi \times 2,2s}{4\pi \times 2,2s} + 1\,4700 \frac{\sin 4\pi \times 3,59s}{4\pi \times 3,59s}$$

La courbe I de la figure 16 représente cette fonction de s .

La photographie à étudier a été posée sur une plaque de verre éclairée par une lampe dépolie de 25 watts placée au-dessous du centre à 6 cm. environ de sorte que l'éclairement décroît du centre des anneaux vers l'extérieur, compensant en partie la décroissance de l'intensité de diffraction. Le diamètre du $p^{\text{ième}}$ anneau a été mesuré en pointant avec un compas à pointe sèche les deux maxima apparents de rang p situés le long d'une règlette blanche passant par le centre, et en portant le compas sur une règle graduée en $1/2 \text{ mm}$. Soit s_p l'abscisse du $p^{\text{ième}}$ maxima de I_1 , calculé avec la valeur arbitraire I_0 de la distance GeBr et s'_p la valeur de s correspondant au $p^{\text{ième}}$ maximum apparent d'intensité; la méthode visuelle donne (voir p. 18) :

$$l_{\text{GeBr}} = l_0 \frac{s_p}{s'_p}$$

Calculons au moyen des constantes géométriques de l'appareil le diamètre d'anneau correspondant à la valeur s_p de s , soit d_p ; les s étant en première approximation proportionnels aux distances du centre des anneaux si d'_p est le diamètre expérimental du $p^{\text{ième}}$ anneau $l_{\text{GeBr}} = l_0 \frac{d_p}{d'_p}$; cette méthode a donné :

$$l_{\text{GeBr}} = 2,32 \text{ \AA}.$$

Cette distance a été déterminée avec plus de précision par l'étude de la fonction $s^2 I(s)$, ce qui est possible pour GeBr⁴, car la différence des ordonnées entre un maximum et un minimum consécutifs est presque toujours suffisamment

grande (fig. 16, courbe II); la courbe théorique a été tracée avec la valeur approchée $l_{\text{GeBr}} = 2,32 \text{ \AA}$ donnée par la méthode visuelle.

A. Becker et E. Kipphan ont montré [33] qu'il existe pour chaque émulsion un domaine où le noircissement par les électrons est proportionnel à la densité de charge reçue. Les

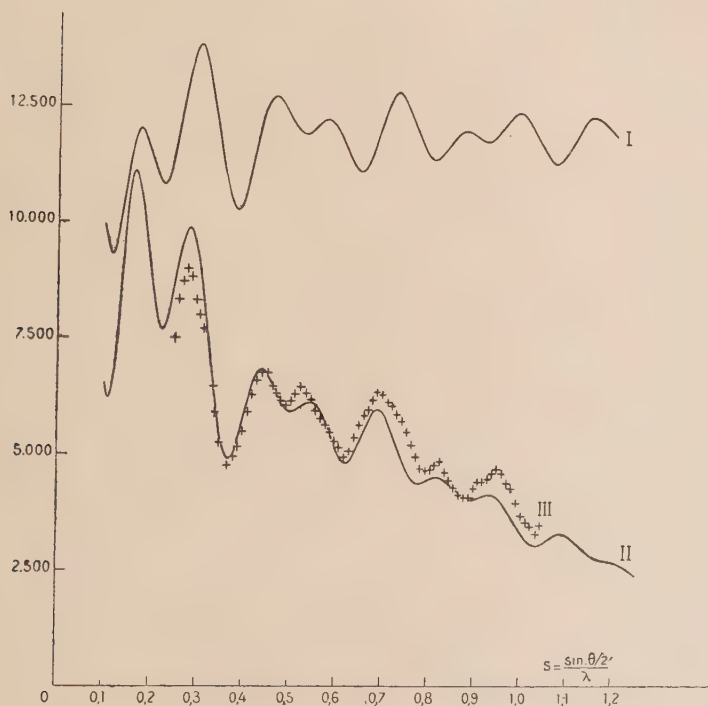


Fig. 16. — GeBr_4 .

I : $I_1(s)$, II : $s^2 I(s)$ théorique, III : $s^2 I(s)$ expérimental.

valeurs expérimentales de $s^2 I(s)$ ont été calculées à partir de cette loi de noircissement et j'ai admis que cette loi était

[33] A. BECKER et E. KIPPAN. *Ann. Physik* [5], **10** (1931), 15.

vraie sur une photographie donnée, dans un intervalle (s_1, s_2) si on trouve des photographies moins posées et plus posées pour lesquelles la forme de la courbe expérimentale $s^2 I(s)$ est la même dans le même intervalle. La courbe III de la figure 16 est formée des points expérimentaux obtenus avec 2 photographies, l'une pour les valeurs de s inférieures à 0,33, l'autre pour les valeurs de s supérieures à 0,33 ; à cause de la variation rapide de $I(s)$, il n'est pas possible d'étudier tout le domaine de variation de s sur la même photographie. Cette courbe expérimentale ne s'accorde avec la courbe théorique qu'à condition de placer au zéro des ordonnées une valeur de $s^2 I(s)$ différente de zéro, ce qui montre l'existence de diffusions parasites (diffusion par les bords des trous du canaliseur, par les parois de l'appareil et par les gaz restants. Ce fond continu a été mis en évidence pour C^6H^6 par Linus Pauling et L. O. Brockway [32, p. 873] qui ont montré qu'il ne troublait pratiquement pas la mesure des distances interatomiques.

La courbe théorique étant construite avec une valeur approchée de la distance l_{GeBr} , ses maxima peuvent être considérés comme fonction du produit sl , et on pourra encore écrire la relation :

$$l_{GeBr} = l_0 \frac{s_p}{s'_p}.$$

Le tableau III donne pour les 10 photographies étudiées les valeurs de s correspondant aux maxima et minima et les valeurs de l_{GeBr} obtenues par comparaison avec les valeurs théoriques de la deuxième colonne.

Les valeurs données par M_2 (2^e maximum) dans les photographies les plus posées sont aberrantes parce que l'intensité de ce maximum est très éloignée de l'intensité théorique : dans cette région de forte intensité notre loi de noircissement n'est plus valable ; ces valeurs ont été éliminées dans le calcul de la moyenne.

La moyenne des 48 mesures est $l_{GeBr} = 2,34 \text{ \AA}$. A deux

TABLEAU III. — GeBr^4 .

[illegible]

exceptions près, les écarts ne dépassent pas 0,05. Les moyennes pour chaque photographie ne s'écartent pas de plus de 0,03 de la moyenne générale. l_{GeBr} est probablement exact à 1,5 0/0 ou 2 0/0 près. Nous pouvons donc dire que la diffraction des électrons est en accord avec la structure tétraédrique de GeBr^4 , avec les constantes suivantes :

$$l_{\text{GeBr}} = (2,34 \pm 0,04) \text{ \AA} \quad l_{\text{BrBr}} (3,82 \pm 0,06) \text{ \AA}.$$

C. — Les pentachlorures.

Les éléments du 5^e groupe du tableau de Mendeleef (groupe du phosphore) peuvent former des combinaisons où ils ont la valence 5, en particulier des pentahalogénures tels que : PCl^5 , SbCl^5 . Leur couche électronique externe contient à l'état normal 2 électrons *s* et 3 électrons *p*. Ces éléments ne peuvent donner 5 liaisons homopolaires que s'ils sont excités à l'état $nsnp^3nd$ où *n* est le nombre quantique total des électrons de la couche externe. Mais chaque liaison introduit dans l'atome une perturbation grande par rapport aux différences d'énergie entre les orbitales électroniques et dans ce cas l'approximation zéro est formée par des combinaisons linéaires de toutes les fonctions d'ondes initiales. Pauling a montré [34] comment on peut calculer cette approximation zéro et a conclu que dans le cas que nous étudions il ne peut y avoir 5 liaisons équivalentes. Henri Moureu, Michel Magat et Georges Wettruff [35] ont supposé que la molécule PCl^5 liquide avait la forme d'une bipyramide triangulaire dont les 5 Cl occupent les 5 sommets et l'atome P, le centre. D'après les idées de Pauling, les distances PCl ne devraient

[34] LINUS PAULING. *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1367.

[35] HENRI MOUREU, MICHEL MAGAT et GEORGES WETTROFF. *C. R.*, **205** (1937), 545.

pas être toutes égales et il devrait y avoir deux distances $P - Cl$.

Nous avons cherché si la diffraction des électrons par PCl^5 et $SbCl^5$ est en accord avec une structure en bipyramide et si on peut faire la distinction entre les différentes formes de bipyramides, chaque forme étant définie par une valeur du rapport l_2/l_1 des deux distances de l'atome central aux atomes Cl.

Je tiens à remercier ici MM. Henri Moureu et Georges Wettröff qui m'ont aimablement fourni les substances pures nécessaires à ce travail.

Supposons que la molécule du pentahalogénure MX^5 ait la forme d'une bipyramide (fig. 17) ayant pour base un triangle équilatéral, l'atome M étant au centre et les 5 atomes d'halogène X aux 5 sommets.

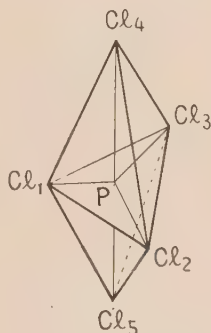


Fig. 17.

Soient l_1 la distance de M à chacun des 3 atomes X du triangle de base,

l_2 la distance de M à chacun des 2 autres atomes X.

On peut définir la forme de la bipyramide par le rapport $\frac{l_2}{l_1}$; l_1 suffit alors pour déterminer complètement la structure géométrique de la molécule.

L'intensité des électrons diffractés par un gaz formé de telles molécules est donnée par :

$$\begin{aligned}
 s^3 I(s) &= s^3 f_M^2 + 5s^3 f_X^2 \\
 &+ 6s^3 f_M f_X \frac{\sin 4\pi s l_1}{4\pi s l_1} + 6f_X^2 \frac{\sin 4\pi s \sqrt{3} l_1}{4\pi s \sqrt{3} l_1} \\
 &+ 4s^3 f_M f_X \frac{\sin 4\pi s l_2}{4\pi s l_2} + 12s^3 f_X^2 \frac{\sin 4\pi s \sqrt{l_1^2 + l_2^2}}{4\pi s \sqrt{l_1^2 + l_2^2}} + 2f_X^2 \frac{\sin (4\pi s \times 2l_2)}{4\pi s \times 2l_2} \\
 &= \frac{Z_M S_M}{s} + 5 \frac{Z_X S_X}{s}.
 \end{aligned}$$

a) **Pentachlorure de phosphore** : PCl_5 . — Etudiant la dissociation de la vapeur saturante de pentachlorure de phosphore suivant la réaction : $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, A. Smith et R. H. Lombard [36] ont trouvé : à 100° une association moléculaire partielle, et à 110° un taux de dissociation de 2,8 o/o; à une température intermédiaire de 105° , la dissociation

est négligeable et la tension de vapeur est 5 cm. de mercure, c'est-à-dire favorable à la formation d'un jet de gaz; c'est cette température qui a été choisie pour les expériences.

Les anneaux obtenus sont plus larges et plus flous que les anneaux des tétrahalogénures CCl_4 et GeBr_4 , ce qui est dû à l'existence de 5 distances inter-

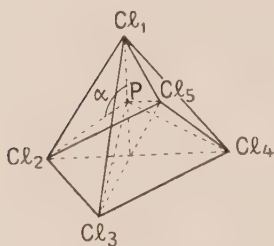


Fig. 18.

atomiques distinctes.

Les courbes théoriques représentant $s^3\text{I}(s)$ pour différents modèles de la molécule PCl_5 ont été tracées en choisissant une valeur $l_1 = 2,00 \text{ \AA}$, voisine de la distance $\text{P} - \text{Cl}$ dans le trichlorure PCl_3 . Ces modèles se partagent en deux groupes.

1° **Pyramides quadrangulaires** : les 5 atomes Cl sont aux 5 sommets, les 5 distances P sont égales et la forme de la pyramide est définie par l'angle $\alpha = \widehat{\text{Cl}_1\text{P}\text{Cl}_2}$ (fig. 18); les modèles correspondant à $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 120^\circ$ pour lesquels $s^3\text{I}$ a été calculé sont en désaccord avec l'expérience.

2° **Bipyramides triangulaires** définies par les valeurs suivantes du rapport $\frac{l_2}{l_1}$ (p. 57), 1—1,05—1,1—1,15—1,20—1,25.

Les trois premières courbes sont représentées figure 19. Quand $\frac{l_2}{l_1}$ croît à partir de 1, et il y a apparition progressive

[36] A. SMITH et R. H. LOMBARD. *J. Am. Chem. Soc.* (1915), **37**, 2055.

du maximum M_1 et du minimum m_2 ; mais pour $\frac{l_2}{l_1} = 1$ la différence des ordonnées de M_1 et m_2 est encore inférieure aux erreurs expérimentales des mesures photométriques. Le rapport des abscisses de 2 maxima différents $\frac{s_{M_i}}{s_{M_j}}$ dépend de $\frac{l_2}{l_1}$ et sa variation relative avec $\frac{l_2}{l_1}$ (quand i et j restent fixes) est d'autant plus grande que s_{M_j} varie moins avec $\frac{l_2}{l_1}$; l'abscisse de M_2 varie très peu avec $\frac{l_2}{l_1}$ (voir tableau IV), et on peut trouver le modèle de bipyramide qui s'accorde le mieux avec la diffraction des électrons en mesurant les rapports $\frac{s_{M_i}}{s_{M_2}}$ donnés par la courbe expérimentale s^3I et les comparant aux valeurs théoriques de ces rapports pour les différents modèles; pour cela une bonne détermination de l'abscisse de M_2 est nécessaire.

Deux séries de photographies ont été prises sur pellicules « Lumirapide » étalonnées pour les électrons de 50 KV.

Série I avec le canaliseur type 1 (p. 30), dispositif utilisé pour GeBr^4 .

Série II avec le canaliseur type 2 (p. 31), dispositif utilisé pour CCl^4 .

Série I : la décroissance trop lente de l'intensité totale décèle une diffusion parasite assez importante ⁽¹⁾ dont l'intensité $I'(s)$ décroît moins vite que l'intensité de la diffraction $I(s)$. $I'(s)$ a été calculé de la manière suivante :

Quelle que soit la structure du pentachlorure PCl_5 , s^3I oscille autour de $s^3I_{\text{at.}} = s^3f_P^2 + 5s^3f_{\text{Cl}} + s^3I_{\text{inél.}}$. On peut apprécier sur la courbe expérimentale la position des points d'intersection de s^3I et $s^3I_{\text{at.}}$; l'intensité mesurée en ces points est $s^3I_{\text{at.}} + s^3I'$; on cherche quelle diffusion parasite il faut

(1) Voir à ce sujet référence [32], p. 873.

retrancher de ce total pour obtenir des valeurs de $s^3 I_{at.}$ proportionnelles aux valeurs théoriques; on trace une courbe moyenne représentant $s^3 I'(s)$ et permettant d'obtenir à partir des valeurs expérimentales de $s^3(I + I')$ les valeurs de $s^3 I$. Les deux remarques suivantes justifient ce calcul :

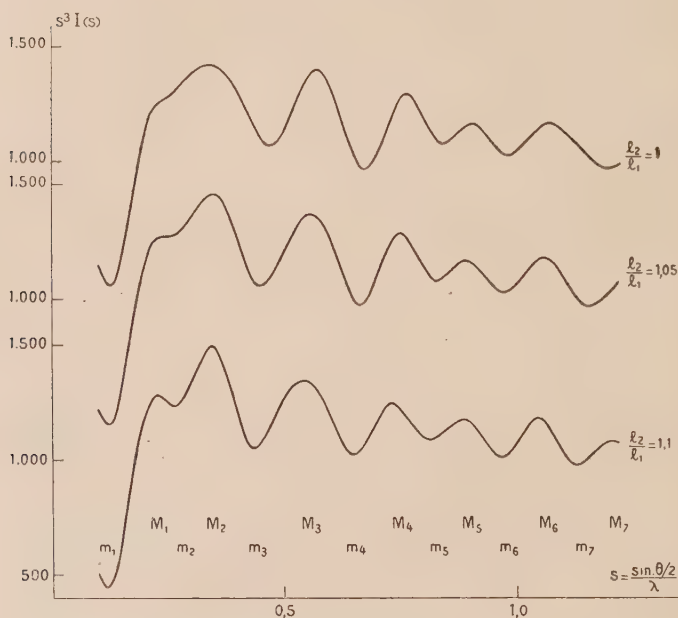


Fig. 19. — PCl^5 : $s^3 I(s)$ théorique.

1° Une erreur assez grande sur les points d'intersection de I et $I_{at.}$, ou bien conduit à des valeurs de I' très incohérentes ne permettant pas de tracer une courbe de diffusion parasite, ou bien conduit à une courbe $s^3 I$ voisine de la courbe précédente et ayant ses maxima et minima pour les mêmes valeurs de s aux erreurs d'expérience près.

2° Deux des photographies de la série I avaient une diffusion parasite faible jusqu'à $s = 0,7$ environ et les abscisses

des maxima et minima de s^3I étaient en accord avec les résultats des autres photographies.

Série II : la diffusion parasite, moins importante, a été mesurée par la méthode indiquée pour CCl^4 (p. 47).

Pour $s = 0,7$ la diffusion parasite était dans la série I la moitié et dans la série II 5 o/o environ de l'intensité totale. Le maximum M_1 n'existe pas sur les courbes expérimentales sauf dans deux cas où il est très faible, ce qui exclut les valeurs de $\frac{l_2}{l_1}$ supérieures à 1,1.

Le tableau V donne l'ensemble des résultats : pour chaque série de photographies, on a calculé la moyenne des valeurs de l'abscisse R de chaque maximum, la valeur de s correspondante et les rapports des s_{M_i} à l'abscisse s_{M_2} de M_2 .

TABLEAU IV. — PCl^5 (théorie)

s abscisses des maxima et minima

— s/s_{M_2} rapport de ces nombres à l'abscisse de M_2 .

Maxima minima	$\frac{l_2}{l_1} = 1$		$\frac{l_2}{l_1} = 1,05$		$\frac{l_2}{l_1} = 1,1$		$\frac{l_2}{l_1} = 1,15$	
	<i>s</i>	s/s_{M_2}	<i>s</i>	s/s_{M_2}	<i>s</i>	s/s_{M_2}	<i>s</i>	s/s_{M_2}
M_1					0,227		0,220	
m_2					265		267	
M_2	0,335		0,347		345		340	
m_3	472	1,41	451	1,30	440	1,275	428	1,26
M_3	573	1,71	557	1,60	542	1,57	525	1,54
m_4	677	2,02	666	1,915	650	1,88	630	1,85
M_4	767	2,29	750	2,16	732	2,12	707	2,07
m_5	847	2,52	830	2,39	815	2,36	802	2,355
M_5	905	2,70	890	2,54	886	2,56	876	2,57
m_6	985	2,94	975	2,81	967	2,80	956	2,81
M_6	1,071	3,20	1,060	3,05	1,046	3,04	1,032	3,03

TABLEAU V

Mesures sur PCl^5 .

	Maxima minima	Nom- bre de mesu- res	$s_{\text{expér.}}$	s/s_{M_2}	l_1 $\left(\frac{l_2}{l_1} = 1,05\right)$	l_1 $\left(\frac{l_2}{l_1} = 1,1\right)$
Série I	M_2	6	0,332		2,09	2,08
	m_3	6	432	1,29	2,09	2,04
	M_3	7	525	1,57	2,12	2,07
	m_4	6	631	1,89	2,11	2,06
	M_4	5	734	2,19 ₅	2,045	2,00
	Moyennes . .				2,09	2,05
Série II	M_2	4	0,350		2,04 ⁽¹⁾	1,97
	m_3	4	444	1,27	2,04	1,985
	M_3	4	550	1,57	2,06	2,00
	m_4	3	664	1,89 ₅	2,015	1,96
	M_4	3	741	2,12	2,03	1,985
	Moyennes . .				2,04	1,98
⁽¹⁾ Calculé avec $s_{M_2} = 0,337$. Moyenne de la série I : $l_1 = 2,07$. Moyenne de la série II : $l_1 = 2,01$. Moyenne générale : $l_1 = 2,04 \text{ Å}$; $\frac{l_2}{l_1} = 1,075$; $l_2 = 2,19 \text{ Å}$.						

Série I : les rapports $\frac{s_{M_i}}{s_{M_2}}$ sont compris entre les valeurs théoriques correspondant à $\frac{l_2}{l_1} = 1,05$ et $\frac{l_2}{l_1} = 1,1$. l_1 a été calculé pour ces deux structures les plus probables ; la moyenne des résultats est $l_1 = 2,07 \text{ Å}$ $\frac{l_2}{l_1} = 1,075$ ⁽¹⁾.

Série II : les rapports $\frac{s_{M_i}}{s_{M_2}}$ sont en accord avec les valeurs

⁽¹⁾ La valeur $l_1 = 2,10$ donnée dans une publication antérieure [22] était le résultat d'une faute de calcul.

théoriques pour $\frac{l_2}{l_1} = 1,1$. Mais la pente de $I_{at.}$ dans cette région indique (voir p. 50) que s_{M_2} est probablement mal connue et trop grande sauf peut-être pour l'une des photographies; si l'on prend pour abscisse s_{M_2} la valeur $s = 0,337$ donnée par cette dernière, on obtient des rapports $\frac{s_{M_i}}{s_{M_2}}$ en accord avec $\frac{l_2}{l_1} = 1,05$. Les deux résultats obtenus pour cette série suivant que l'on prend pour s_{M_2} la valeur moyenne ou la plus petite valeur sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} l_1 = 1,98 \text{ \AA} & \frac{l_2}{l_1} = 1,1 \\ l_1 = 2,04 \text{ \AA} & \frac{l_2}{l_1} = 1,05 \end{array} \right.$$

la moyenne de ces deux résultats est :

$$l_1 = 2,01 \text{ \AA} \quad \frac{l_2}{l_1} = 1,075.$$

La moyenne générale des deux séries I et II est :

$$l_1 = 2,04 \pm 0,06 \text{ \AA} \quad \frac{l_2}{l_1} = 1,075 \quad l_2 = 2,19 \text{ \AA}.$$

La discussion précédente montre que cette valeur de $\frac{l_2}{l_1}$ n'est pas très sûre à cause de l'incertitude de la détermination de M_2 .

b) **Pentachlorure d'antimoine** : $SbCl_5$. — C'est le premier homologue de PCl_5 que l'on connaisse puisqu'on n'a jamais isolé de pentachlorure d'arsenic.

Le jet gazeux a été obtenu en chauffant le pentachlorure liquide à une température comprise entre 100° et 110° ; le taux de dissociation de la vapeur saturante est alors de 10 à 15 0/0 quand l'équilibre est atteint. H. Braune et W. Tiedje ont trouvé [37] que la réaction est lente et le calcul fait d'après

[37] H. BRAUNE et W. TIEDJE. *Z. anorg. Chem.*, **152** (1926), 39.

leurs données a montré que le taux de dissociation était de 2 o/o au maximum au moment de la photographie du phénomène de diffraction.

Les courbes théoriques (fig. 20) ont été tracées en attribuant à la molécule SbCl^5 la forme d'une bipyramide trian-

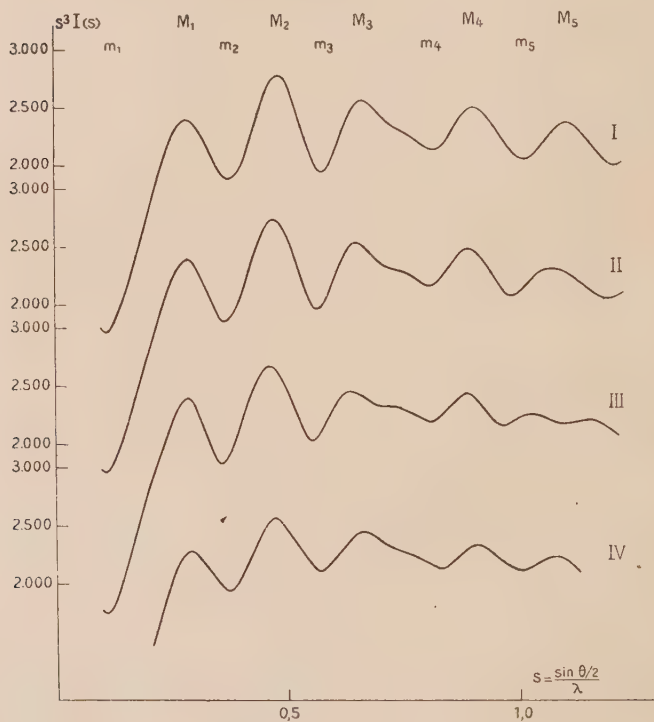


Fig. 20. — SbCl^5 .

gulaire et donnant au rapport $\frac{l_2}{l_1}$ les valeurs successives 1, 1,05, 1,1 ; la distance l_1 a été prise égale à 2,35 Å, somme des rayons des atomes Sb et Cl dans les combinaisons homopolaires d'après Pauling et Huggins [23].

Les expériences ont été faites avec le canaliseur type 1 et les photographies ont été étudiées de la même manière que celles de la série I de PCl^5 (p. 59); les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

TABLEAU VI. — SbCl^5 (théorie)

Maxima	minima	$\frac{l_2}{l_1} = 1$		$\frac{l_2}{l_1} = 1,05$		$\frac{l_2}{l_1} = 1,1$	
		s	s/s_{M1}	s	s/s_{M1}	s	s/s_{M1}
M_1		0,286		0,287		0,287	
	m_2	379	1,325	364	1,27	359	1,25
M_2		486	1,70	473	1,65	463	1,61
	m_3	579	2,02	569	1,98	556	1,94
M_3		665	2,325	650	2,265	640	2,23
	m_4	820	2,87	812	2,83	813	2,83
M_4		908	3,18	894	3,11	890	3,10
	m_5	1,015	3,55	988	3,44	967	3,37
M_5		1,106	3,865	1,075	3,745	1,03	3,59

TABLEAU VII

Mesures sur SbCl^5 .

		Nombre de mesures	s	s/s_{M1}	l_1
M_1		6	0,292		
	m_2	7	0,375	1,28	2,28
M_2		11	0,475	1,62	2,34
	m_3	11	0,575	1,96	2,325
M_3		11	0,664	2,27	2,30
	m_4	4	0,824	2,82	2,32
M_4		5	0,911	3,12	2,30
	m_5	3	1,010	3,42	2,30
M_5		1	0,085	3,71	2,33
Moyenne		$l_1 = 2,31 \text{ \AA}$	$\frac{l_1}{l_2} = 1,05$	$l_2 = 2,43 \text{ \AA}$	

Les rapports $\frac{s_{M_i}}{s_{M_1}}$ sont respectivement égaux à 1 0/0 près aux rapports correspondants calculés pour $\frac{l_2}{l_1} = 1,05$.

De plus, plusieurs courbes expérimentales avaient une incurvation prononcée entre M_3 et m_4 ce qui est favorable à une valeur de $\frac{l_2}{l_1}$ supérieure à 1.

La structure la plus probable de la molécule SbCl_5 est définie par :

$$l_1 = 2,31 \pm 0,06 \text{ \AA} \quad \frac{l_2}{l_1} = 1,05 \quad l_2 = 2,43 \text{ \AA}.$$

De même que dans le cas de PCl_5 , la valeur de $\frac{l_2}{l_1}$ est mal connue à cause de l'incertitude sur l'abscisse du premier maximum M_1 . Si cette abscisse était $s_{M_1} = 0,286$, les autres restant inchangées, on trouverait alors :

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 \quad l_1 = l_2 = 2,37 \text{ \AA}.$$

Cette valeur $s_{M_1} = 0,286$ est peu probable mais non en désaccord complet avec l'expérience.

c) **Structure des pentachlorures.** — D'après la diffraction des électrons, les molécules PCl_5 et SbCl_5 dans l'état gazeux ont la forme d'une bipyramide triangulaire; il y a probablement deux distances différentes de l'atome central aux atomes de chlore, ces deux distances étant dans un rapport voisin de 1,05.

L'abscisse du premier maximum, qui détermine dans chaque cas la forme de la molécule est connue actuellement avec peu de précision; mais, l'étude de CCl_4 a fait prévoir une augmentation possible de cette précision par amélioration du montage expérimental.

D. — Analyse de Fourier.

J'ai donné (p. 26) une formule permettant de calculer les distances des atomes constituant une molécule si on connaît la répartition de l'intensité des électrons diffractés par un gaz contenant cette seule sorte de molécules.

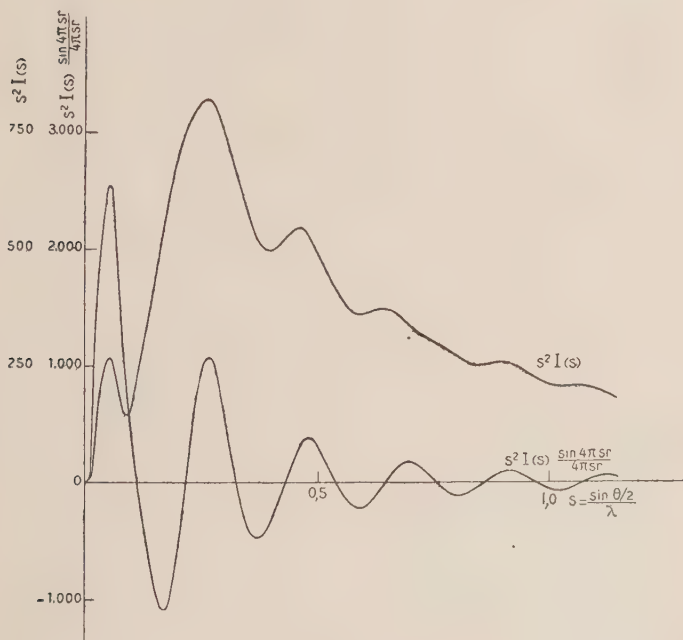


Fig. 21.

J'ai calculé la fonction $U(r)$ pour SbCl^5 au voisinage de $r = 2,32 \text{ \AA}$ au moyen d'une courbe s^3I obtenue en faisant les moyennes des abscisses et des intensités expérimentales des maxima et des minima successifs (courbe IV, fig. 20); cette courbe a été prolongée vers les petits angles par une

courbe théorique correspondant à $\frac{l_2}{l_1} = 1,05$. $U(r)$ ainsi calculé a un maximum pour $r = 2,31 \text{ \AA}$.

Les courbes $s^2 I(s)$ et $s^2 I(s) \frac{\sin 4\pi sr}{4\pi sr}$ sont reproduites (fig. 21), cette dernière, pour $r = 2,32 \text{ \AA}$, valeur voisine de l'une des distances SbCl trouvées expérimentalement.

L'intégrale $U(r)$ se présente sous forme de la somme d'une série de surfaces $\Sigma_1 - \sigma_1 + \Sigma_2 - \sigma_2 + \dots$ alternativement positives et négatives, et pour $r = 2,32 \text{ \AA}$, l'intégrale totale est de l'ordre de grandeur de la première surface Σ_1 et la différence avec $U(2,40)$ est un peu supérieure à $0,02 \Sigma_1$. Si nous voulons être sûrs du sens de variation de $U(r)$ entre $2,32$ et $2,40$, qui diffèrent entre eux de 3 o/o , il faut connaître Σ_1 et les premières surfaces à 1 o/o près et calculer la somme $\Sigma_1 - \sigma_1 + \Sigma_2 - \sigma_2 + \dots$ jusqu'à une surface qui soit de l'ordre de $0,01 \Sigma_1$. Pour cela il faut connaître $I(s)$ dans le domaine $0,05 < s < 2,4$.

Ceci est probablement le maximum de précision nécessaire, car il est possible qu'avec une courbe $I(s)$ plus étendue et plus précise que celle que j'ai utilisée (où les maxima étaient moins accentués que dans la courbe théorique), les maxima de $U(r)$ soient plus aigus; le déplacement d'un maximum correspondant à une erreur relative donnée sur $U(r)$ serait alors diminué.

Avec le canaliseur amélioré, la diffusion par les bords de celui-ci était limitée à un cône de demi-angle au sommet θ_0

tel que pour des électrons de 50 kV $s_0 = \frac{\sin \frac{\theta_0}{2}}{\lambda} = 0,1$ environ. Pour rendre possible l'analyse de Fourier des diffractions d'électrons, il faudrait réduire encore ce cône en augmentant la distance des deux derniers trous T_2 et T_3 puisqu'il n'est pas possible de réduire suffisamment le diamètre de T_3 (voir p. 32).

CONCLUSION

L'une des difficultés de la détermination des structures moléculaires par comparaison des courbes expérimentale et théorique de diffraction des électrons a pour cause l'absence de maxima et minima dans la fonction $I(s)$ représentant la répartition de l'intensité des électrons diffractés en fonction de l'angle de diffraction.

J'ai montré que la fonction $s^3I(s)$ est, parmi les fonctions en relation simple avec $I(s)$, celle qui présente en général les maxima et minima les plus nets, et qu'il suffit de comparer les abscisses des maxima et minima de la courbe expérimentale $s^3I(s)$ à celles des maxima et minima des courbes théoriques pour obtenir les distances des atomes constituant la molécule étudiée.

Cette méthode a permis d'obtenir une bonne valeur de la distance C — Cl dans CCl_4 avec le deuxième maximum, ce qui n'avait pas encore été obtenu et de prévoir l'extension possible de cette amélioration au premier maximum par un étalonnage plus précis de l'émulsion photographique pour les électrons, ce que l'on obtiendrait probablement grâce à un vide plus poussé dans la chambre de diffraction.

Cette bonne détermination des premiers maxima est, comme nous l'avons vu, une condition essentielle de la connaissance précise de la structure de certaines molécules telles que PCl_5 et SbCl_5 .

J'ai pu ainsi conclure des expériences faites sur les vapeurs de ces substances que leurs molécules ont, dans l'état gazeux, la forme d'une bipyramide triangulaire dont les 5 sommets sont occupés par les 5 atomes Cl et le centre

par l'atome P ou Sb, et qu'il y a probablement deux distances de l'atome central aux atomes Cl, le rapport de ces deux distances étant environ 1,05; la forme bipyramidale est en accord avec le spectre Raman de PCl_5 liquide, et l'existence de deux distances PCl ou SbCl est en accord avec la théorie de Pauling sur les liaisons homopolaires des atomes tels que P ou Sb.

Pendant la rédaction de ce mémoire est paru un article de P. P. Debye [23] qui, au moyen d'un secteur tournant convenable placé devant le film, a obtenu des photographies de diffraction d'électrons par la vapeur de tétrachlorure de carbone sur lesquelles l'intensité reçue en un point est proportionnelle à $r^3 I$ (r : distance au centre des anneaux); un enregistrement au microphotomètre le long d'un diamètre des anneaux a montré l'existence de maxima et de minima nets.

J'ai établi une formule permettant de calculer, au moyen de la répartition angulaire de l'intensité des électrons diffractés par un gaz, une fonction $U(r)$ de la variable r qui a des maxima et des minima pour les valeurs de r égales aux distances des atomes dans la molécule du gaz étudié.

Le calcul de cette fonction $U(r)$ exige une bonne détermination de la diffraction sous les petits angles, ce qui serait possible, comme je l'ai montré, en améliorant le montage expérimental utilisé dans ce travail.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris et à l'Institut de Biologie physicochimique, où M. le professeur Jean Perrin m'a réservé un accueil dont je lui suis très reconnaissant. Je remercie particulièrement MM. Pierre Auger et Francis Perrin qui m'ont donné l'idée de ces recherches et les ont suivies avec un grand intérêt tant du point de vue expérimental que théorique. Je dois à M. Hulubei de très utiles conseils pour la technique du vide et la photométrie. L'ajustage des parties délicates du montage expérimental a pu être réalisé grâce à M. Baton, mécanicien à l'Institut de Biologie.

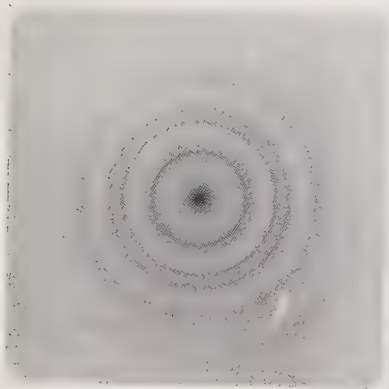


Fig. 1. — Or : 50 kV.

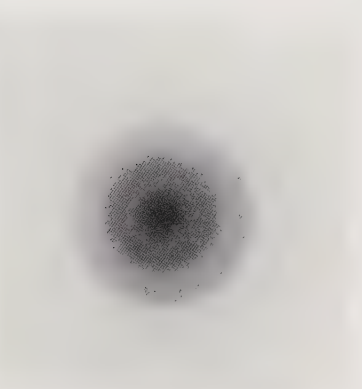


Fig. 2. — CCl₄ : 50 kV.

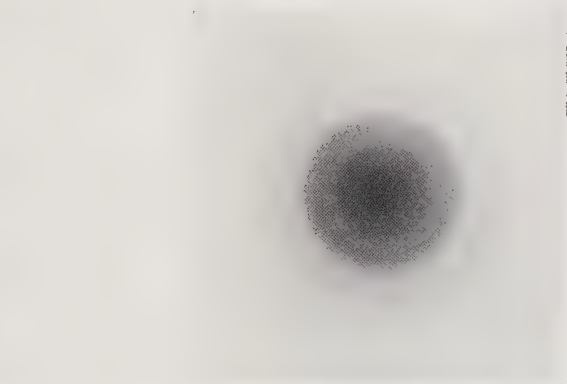


Fig. 3. — GeBr₄ : 40 kV.

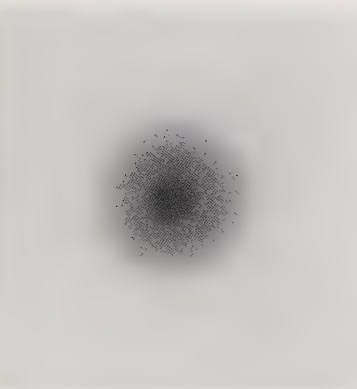


Fig. 4. — PCl₅ : 50 kV.

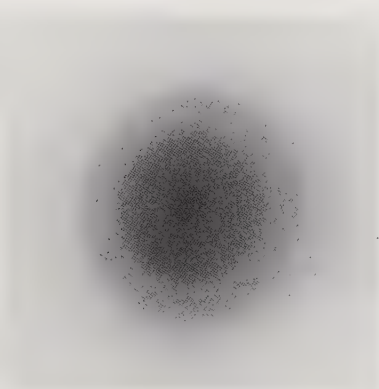


Fig. 5. — SbCl₅ : 50 kV.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Structures moléculaires et spectres de bandes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 Juin 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

